T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZENİN KARBOKSİLİK ASİTLERLE K_2CO_3 ORTAMINDAKİ TEPKİMESİ

Ali ÖZER

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2012

Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında Ali ÖZER'in hazırladığı **"Hekzaklorosiklotrifosfazenin Karboksilik Asitlerle K_2CO_3 Ortamındaki Tepkimesi"** konulu çalışma 10 / 02 /2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN

Üye : Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüzün Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet CİCİ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 1123

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafları kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
SİMGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Fosfazenlerin tepkimeleri	3
2.1.1. Halofosfazenle ile sübstitüe fenollerin K_2CO_3 ortamındaki tepkimeleri	3
2.2. Fosfazenlerin Karboksilik Asit ve Karboksilik Asit Tuzlarıyla Tepkimesi	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM	7
3.1. Materyal	7
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler	7
3.1.2. Kullanılan cihazlar	7
3.2. Yöntem	8
3.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile benzoik asidin oda sıcaklığındaki tepkimesi	8
3.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile ftalik asidin oda sıcaklığındaki tepkimesi	8
3.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile asetik asidin oda sıcaklığındaki tepkimesi	8
3.2.4. He.kzaklorosiklotrifosfazen ile formik asidin oda sıcaklığındaki tepkimesi.	9
3.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile malonik asidin oda sıcaklığındaki tepkimesi.	9
3.2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile benzoik asidin çözücünün kaynama sıcaklığındaki tepkimesi	10
3.2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile ftalik asidin çözücünün kaynama sıcaklığındaki tepkimesi	10
3.2.8. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile asetik asidin çözücünün kaynama sıcaklığındaki tepkimesi	10
3.2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile formik asidin çözücünün kaynama sıcaklığındaki tepkimesi	11
3.2.10. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile malonik asidin çözücünün kaynama sıcaklığındaki tepkimesi	11
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)	12
4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile benzok asidin oda sıcaklığında ve sıcaktaki tepkimesi	13
4.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile ftalik asidin oda sıcaklığında ve sıcaktaki tepkimesi	18
4.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile asetik asidin oda sıcaklığında ve sıcaktaki tepkimesi	21
4.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile formik asidin oda sıcaklığında ve sıcaktaki tepkimesi	26
4.6. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile malonik asidin oda sıcaklığında ve sıcaktaki tepkimesi	29
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	34
KAYNAKAR	36
ÖZGEÇMİŞ	37
ÖZET	38
SUMMARY	39

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZENİN KARBOKSİLİK ASİTLERLE K_2CO_3 ORTAMINDAKİ TEPKİMESİ

Ali ÖZER

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN
Yıl: 2012, Sayfa: 34

Organofosfazen türevleri halofosfazenler ile alkol, alkolat, fenol, fenolat, aminler, tiyoller ve organometalik bileşiklerin tepkimelerinden sentezlenmektedir. Bu tepkimeler nükleofilik yer değiştirme tepkimeleridir. Bugüne kadar çok sayıda organofosfazen bileşikleri elde edilmiştir. Karboksilik asitler de alkol, fenol ve aminler gibi organik nükleofilik bileşiklerdir. Bu yüzden karboksilik asitler de halofosfazenler ile tepkime verebilir.

Bu çalışmada, karboniloksi grupları bağlı siklotrifosfazen bileşikleri elde etmek için hekzaklorosiklotrifosfazen[$(NPCl_2)_3$](**I**) ile benzoik asit, ftalik asit, asetik asit, formik asit ve malonik asitle tepkimesi THF çözücüsünde, K_2CO_3 olduğu ortamda, oda sıcaklığında ve çözücünün kaynama sıcaklığında argon atmosferinde gerçekleştirildi. Tepkime sonunda THF çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra karışım önce dietil eter sonra kloroform ile muamele edildi ve her defasında süzüldü. Tepkimelerin hepsinde yalnız suda çözünen beyaz bir katı madde elde edildi. Bunun dışında başka herhangi bir madde elde edilmedi. Bileşiklerin yapıları IR, (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P) NMR ve elementel analiz ile belirlendi. Karboniloksisiklotrifosfazenin bu karışımda mevcut olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Ayrıca karışımda, asitlerin K tuzu, KCl ve benzoik asidin tepkimesi dışındaki asitlerin tepkimesinde $KHCO_3$ oluştuğu analiz sonuçlarından anlaşıldı. Benzoik asidin tepkimesinden $KHCO_3$ oluşmadığına göre H_2CO_3 oluştuğu tahmin edilmektedir. Organofosfazenin de K^+ ile koordinasyon bileşiği oluşturduğu tahmin edilmektedir.
B

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazenler, siklotrtifosfazen, karboksilik asitler, benzoik asit, asetik asit

ABSTRACT

MSc Thesis

THE REACTIONS OF HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE WITH CARBOXYLIC ACIDS IN THE PRESENCE OF K_2CO_3

Ali ÖZER

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ASLAN
Year: 2012, Page: 34

Organophosphazene derivates have been synthesized form the reactions of halophosphazenes with alcohol, alcoholat, phenol, phenolat, amines, thiol, and organometallic reagents. These reactions are nucleophilic substitution reactions. To date a large number of compounds were obtained organofosfazen.. Carboxylic acids are nucleophilic organic compounds such as alcohol, phenols and amines. Therefore, carboxylic acids can react with the halophosphazenes.

In this study, The reactions of hexachlorocyclotriphosphazene[$(NPCl_2)_3$](**I**) with benzoic acid, phthalic acid, acetic acid, formic acid and malonic acid to obtain cyclotriphosphazene containing carboxyloxy were performed in the presence K_2CO_3 in THF solvent at hot and room temperature under argon atmosphere. These reactions were continued for 72 hours. The mixture after removal of THF was then treated with diethyl ether and chloroform solvents at the end of this period, and filtered each time. Small amounts of acid were obtained from the filtrate. The remaining part, a white solid substance containing phosphorus in the only water-soluble was obtained. The structures of the compounds were characterized by ^{1}H, ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy, infrared and elemental analysis. According to the results of spectroscopic analysis, it was understood that carbonyloxycyclotriphosphazene is present in this mixture. In addition, the K salts of acides, KCl, and $KHCO_3$ were understood to formed, except for the reaction of benzoic acid. H_2CO_3 is estimated to occur in the reaction of benzoic acid. According to organofosfazen dissolved in water, between ogranofosfazen and K^+ ions is likely to have coordination bonding.

KEY WORDS: Phosphazenes, cyclotriphosphazenes, carboxylic acid, benzoic acid, acetic acid

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın her safhasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Fatih ASLAN'a ve sayın Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim. Bilgilerinden yaralandığım Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine de teşekkür ederim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. 2 ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları	23
Çizelge 4.2. 3 ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları	28
Çizelge 4.3. 4 ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları	32
Çizelge 4.4. 5 ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları	36
Çizelge 4.5. 6 ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

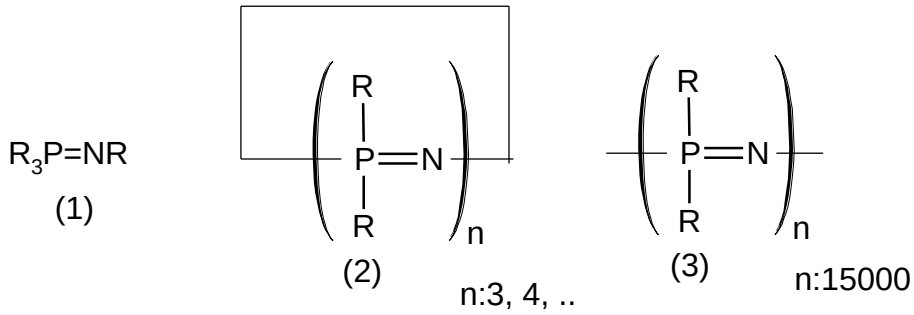
Şekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapısı..... 1
Şekil 2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehidin K_2CO_3 ortamındaki tepkime denklemi ve oluşan bileşikler..... 4
Şekil 2.2. Bezman ve ark. hekzaklorosiklotrifosfazenin sodyumbenzoat ile tepkimesinde oluşan bileşikler ……..... 5
Şekil 2.3. Burg $N_3P_3Cl_6$ ile $AgOOCCF_3$ tepkime denklemi ve elde edilen bileşikler 5
Şekil 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazeni benzoik asitle tepkimesinden amid oluşum tepkimesi……..... 6
Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin **I** açık yapısı..... 12
Şekil 4.2. **I** bileşiğinin IR spektrumu..... 12
Şekil 4.3. **I** bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu..... 13
Şekil 4.4. Hekzaklorosiklotrifosfaze ile benzoik asidin K_2CO_3 ortamındaki tepkime denklemi..... 14
Şekil 4.5. **2** ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR spektrumu..... 15
Şekil 4.6. **2** ve karışımdaki diğer bileşikler(a) ile benzoik asidin(b) birlikte IR Spektrumları……..... 15
Şekil 4.7. **2** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumu……..... 16
Şekil 4.8. **2** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu..... 17
Şekil 4.9. **2** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumu..... 17
Şekil 4.10. Hekzaklorosiklotrifosfaze ile ftalik asidin K_2CO_3 ortamında tepkime…… 18
denklemi..... 18
Şekil 4.11. **3** ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR spektrumu..... 19
Şekil 4.12. **3** ve karışımdaki diğer bileşikler(a) ile ftalik asidin(b) birlikte IR spektrumu... 20
Şekil 4.12. **3** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumu…..... 20
Şekil 4.13**. 3** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu..... 21
Şekil 4.13**. 3** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu..... 21
Şekil 4.14. **3** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumu..... 22
Şekil 4.15. Hekzaklorosiklotrifosfaze ile asetik asidin K_2CO_3 ortamında tepkime denklemi..... 23
Şekil 4.16. **4** ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR spektrumu..... 24
Şekil 4.17. **4** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumu…… 24
Şekil 4.18. **4** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu……... 25
Şekil 4.19. **4** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumu……... 25
Şekil 4.20. Hekzaklorosiklotrifosfaze ile formik asidin K_2CO_3 ortamında tepkime Denklemi…… 26
Şekil 4.21. **5** ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR spektrumu…….. 27
Şekil 4.22. **5** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumu…… 28
Şekil 4.23. **5** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu……... 28
Şekil 4.24. **5** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumu……... 29
Şekil 4.25. Hekzaklorosiklotrifosfaze ile malonik asidin K_2CO_3 ortamında tepkime Denklemi…… 30
Şekil 4.26. **6** ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR spektrumu…….. 31
Şekil 4.27. **6** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumu…… 31
Şekil 4.28. **6** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu……... 32
Şekil 4.28. **6** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu……... 32

SİMGELER DİZİNİ

g	gram
Hz.	Hertz
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	İnfrared
J	Etkileşme Sabiti
mL.	Mililitre

1. GİRİŞ

Anorganik ve organik kimya arasında yer alan fosfazenler aynı grup (VA) azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu $(R)_3P=NR$ (R: halojen, alkoksi, amino, alkil ve aril) yapısındaki bileşiklere denir (Allcock, 1972). Fosfazenlerin lineer(1), halkalı(2) ve poli(3) olmak üzere üç farklı bileşik grubu vardır(Şekil 1). Lineer fosfazenlerde üç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken halkalı ve poli fosfazenlerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır. Bu yan gruplar halojenler, çok çeşitli organik veya organometalik bileşikler olabilmektedir (Allen, 1994).



Şekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapısı

Üç tür fosfazende –[-N=PR_2-]-'nin tekrarlanma sayısı farklıdır. Lineer olanlarda tekrarlayan birim sayısı bir ile altı arasında olduğu yapılar bilinmektedir. Halkalı yapılarda ise bu sayı 40 kadar olan fosfazenelerin oluşabileceği belirtilmiştir (Allen, 1994). Fakat üzerinde en fazla çalışma yapılan üç ve dört halkalı trimer ve tetramer yapılardır. Tekrarlayan birimin 15000 olduğu bileşikler polifosfazenlerdir. Lineer fosfazenler açık ortamda hemen bozunan ve en az çalışma yapılan bileşik türüdür. Sentezi, izolasyonu ve çalışması genellikle zor olan bileşiklerdir. Fakat az da olsa çalışma yapılmıştır (Aslan ve ark, 2003; Ozturk ve ark., 2003). En çok bilinen ve ticari olarak mevcut halkalı trimer $[(NPCl_2)_3]$ ve tetramer $[(NPCl_2)_4]$ fosfazenler organik çözücülerde çözünebilen ve havada bozunmayan beyaz kristal katılardır. Polifosfazenler atmosferik oksijen ve neme karşı kararlı, elastomerik ve termoplastik yapılardır (Allcock, 1972).

Karbonil, imin, oksim gibi kromofor grup taşıyan organofosfazen bileşikler az sayıda sentezlenmiştir. Özellikle karbonil taşıyan fosfazen türevlerinden karbonil grubunun indirgenmesi, yükseltgenmesi ve reaksiyonu sonucunda çok sayıda yeni fosfazen türetilebilir. Yan grubun yapısına bağlı olarak fosfazen türevinin özellikleri de farklılık gösterir.

Bu çalışmada hekzaklorosiklotrifosfazen ile benzoik asit, ftalik asit, asetik asit, formik asit ve malonik asitle tepkimeleri oda sıcaklığında ve sıcakta THF çözücüsünde K_2CO_3 kullanılarak gerçekleştirildi. Tepkimeler sonunda yalnız suda çözünen beyaz katı madde elde edildi. Beyaz katı madde içerisinde karboniloksi grubunun bağlı olduğu siklotrifosfazen bileşiğinin de olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Fakat bu organofosfazen bileşiği ile K^+ nun koordinasyon bileşiği oluşturduğu ve bu yüzden suda çözünen bir bileşik oluştuğu sonucuna varıldı.

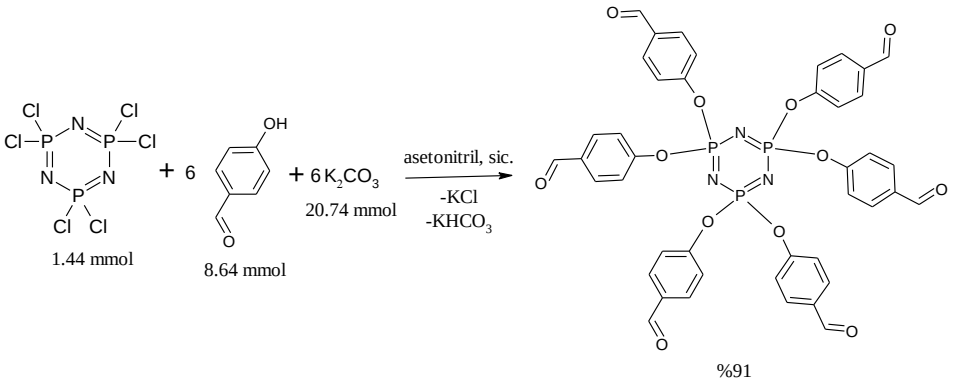
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Fosfazenlerin tepkimeleri

Halojen bağlı olan fosfazenleri ifade eden halofosfazenler nüklefillerle yer değiştirme tepkimesi vermektedir. Bugüne kadar 10000 nin üzerinde farklı organofosfazenler halofosfazenler ile alkol, fenol, amin, tiyol, organolityum ve Grignard bileşiklerin tepkimelerinden elde edilmiştir. Bileşikler genel olarak %50 üzerindeki bir verimle elde edilmiştir. Bu tepkimler çözücü ortamında sıcakta, soğukta ve oda sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Halofosfazenler ile alkol ve fenolün tepkimeleri alkol ve fenolün tuzları veya alkol ve fenol direk kullanılarak çözücü ortamına baz ilavesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Baz olarak en çok K_2CO_3 ve Cs_2CO_3 kullanılmıştır(Coşut ve ark., 2011; Çil ve ark., 2009). Bu tepkimelerden saf organofosfazen bileşikleri elde edilmiştir. Fosfazenlerin aminler ile tepkimelerinde HCl tutucu baz olarak trietilamin kullanılmıştır(Çifiçi, ve ark., 2011).

2.1.1. Halofosfazenle sübstitüe fenollerin K_2CO_3 ortamındaki tepkimeleri

Carriedo ve arkadaşları 1996 yılında hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehidin tepkimesinde HCl tutucu olarak K_2CO_3 kullanmışlardır. Bu tepkimede saf olarak hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazeni %91 verimle elde etmişlerdir. Bu tepkimde organofosfazen yanında KCl ve $KHCO_3$ oluştuğunu belirtmişlerdir(Şekil 2.1)(Carriedo, 1996).



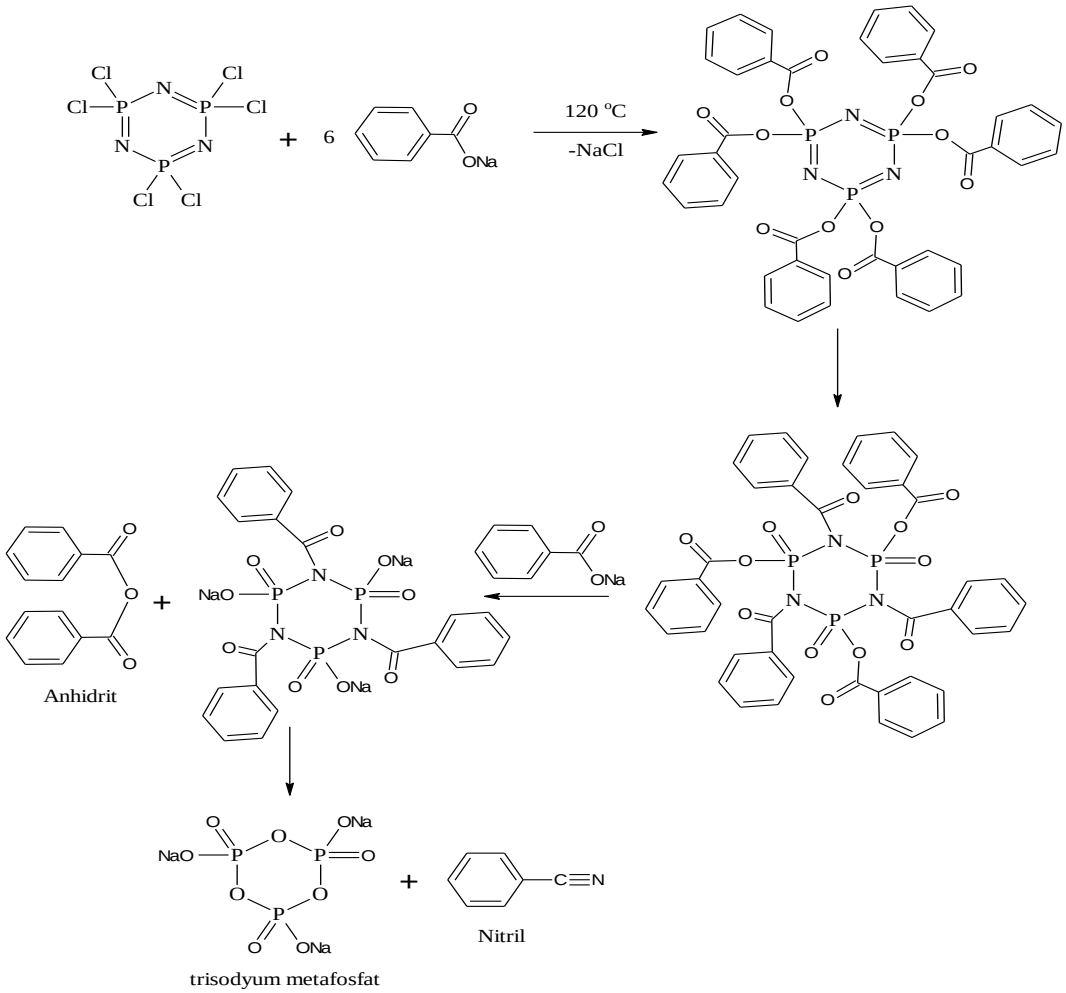
Şekil 2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehidin K_2CO_3 ortamındaki tepkime denklemi ve oluşan bileşikler

Bu çalışmadan sonra hekzaklorosiklotrifosfazenin formil taşıyan fenollerle aynı şartlarda tepkimeleri farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiş ve iyi bir verimde saf olarak organofosfazen bileşikleri elde edilmiştir. Aslan ve arkadaşları hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-formil-fenolün tepkimesnii K_2CO_3 ortamında gerçekleştirmişler ve %71 verimle hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğini elde etmişlerdir(Aslan ve ark., 2008). Batı ve arkadaşları hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil-3-metoksi-fenolün tepkimesini K_2CO_3 ortamında gerçekleştirmişler ve %74 verimle hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğini elde etmişlerdir(Batı ve ark., 2008).

2.2. Fosfazenlerin Karboksilik Asit ve Karboksilik Asit Tuzlarıyla Tepkimesi

Halofosfazenler ile karboksilik asit ve tuzlarının tepkimeleri farklı armacılar tarafından çalışılmıştır(Allcock, 1972; Walsh ve ark., 1976). Bu çalışmaların tamamında fosfazen fosforuna karboksiloksi grubunun bağlı organofosfazen bileşikler elde edilememiştir. Bu tepkimelerde nitril, siyanür, amid ve sodyum trimetafosfat bileşiklerinin olduğu belirtilmektedir.

Bezman ve Reed tarafından 1960 yılında yayınlanan çalışmasında hazaklorosiklotrifosfazen ile sodyum bezoatın katı haldeki tepkimesiyle trifosfonitrilic benzoat yerine şaşırtıcı sonuç olarak benzonitril, benzoik anhidrit ve trisodyummetafosfat olduğuna inanılan bir fosfor bileşikleri elde edilmesi sürpriz bir sonuç olarak görülmüştür (Şekil 2.2)(Bezman, 1960).



Şekil 2.2. Bezman ve ark. hekzaklorosiklotrifosfazenin sodyumbenzoat ile tepkimesinde oluşan bileşikler

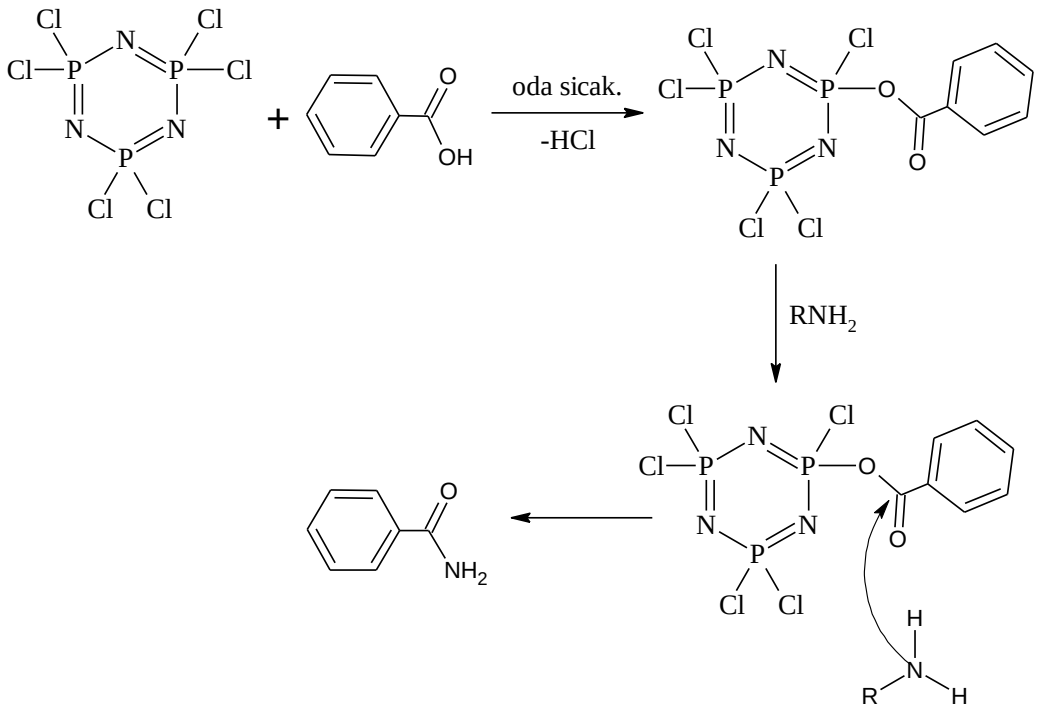
Burg 1958 yılındaki çalışmasında hekzaklorosiklotrifosfazen ile $AgCF_3COO$ arasındaki tepkimede CF_3CN ve $(CF_3CO)_2O$ bileşiklerinin oluştuğunu rapor etmiştir(Şekil 2.3)(Bezman, 1960).

$$N_3P_3Cl_6 + 3AgOOCCF_3 \rightarrow 3AgCl + 3/2(CF_3CO)_2O + 1/x[(N_3P_3Cl_6)O]_x$$

Şekil 2.3. Burg $N_3P_3Cl_6$ ile $AgOOCCF_3$ tepkime denklemi ve elde edilen bileşikler

Caglioti ve arkadaşları $N_3P_3Cl_6$, salisilik asit ve amonyak arasındaki tepkimede salisilamid oluştuğunu rapor etmişlerdir(Walsh, 1976),

Hekzaklorosiklotrifosfazenin benzoik asit ve tuzunun karışımına aşırı miktarda primer ve sekonder amin ilave edildiğinde hızlı bir şekilde amid ve hidrazit oluştuğu belirlenmiştir(Caglioti ve ark., 1968).



Şekil 2.4. hekzaklorosiklotrifosfazeni benzoik asitle tepkimesinden amid oluşum tepkimesi

Bu çalışmalardan sonra halofosfazen ile karboksilik asitlerin ve tuzlarının tepkimeleri ile ilgili çalışma literatürde yoktur. Yapılan çalışmalarda fosfazen bileşiği nitril, anhidrit ve amid oluşmasını sağlayan bir katalizör olarak görev yaptığı ifade edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Tepkimelerde çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) argon atmosferinde sodyum-benzofenon karışımında saflaştırıldıktan sonra kullanılırken tepkime sonunda ayırma işlemlerinde kullanılan dietil eter ve kloroform(CH_2Cl_2) adi destilayon yöntemi ile saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.

Tepkimesi gerçekleştirilen hekzaklorosiklotrifosfazen[$(NPCl_2)_3$], benzoik asit, ftalik asit, asetik asit, formik asit ve malonik asit hazır olarak alındı ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Tepkimelerde oluşan hidrojen klorürü(HCl) tutmak için tepkime ortamında kullanılan K_2CO_3 satın alındı ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Bileşiklerin yapılarının aydınlatılabilmesi için IR, NMR ile elementel analiz tekniğinden yararlanılmıştır. ^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P spektrumları BRUKER DPX-300, 300 MHz High Performance Digital FT-NMR cihazıyla (İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarı), IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR spektrometresiyle (Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde), ve elementel analizleri LECO-932 Microelementel analiz cihazıyla (İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuarı) yapılmıştır. Maddelerin erime noktalarının bulunması için Electrothermal IA9200 elektronik erime noktası cihazı kullanıldı.

Bileşiklerin IR spektrumları KBr tekniği uygulanarak alınmıştır. ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrumları $CDCl_3$ çözücüsünde ve tetrametilsilan iç standart maddesi kullanılarak alınmıştır. ^{31}P-NMR spektrumlarının alımında % 85'lik H_3PO_4 dış standart maddesi kullanılmıştır.

3.2.Yöntem

3.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile benzoik asidin oda sıcaklığındaki tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 60 ml THF çözücüsündeki hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) (1 g, 2,88 mmol) ve K_2CO_3(4,77 g, 34,52 mmol) karışımına oda sıcaklığında benzoik asidin (4,77 g, 34,52 mmol) 10 ml THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 3 gün oda sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışım önce dietil eter sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra çok az miktarda madde kaldı. Geri kalan beyaz katı kısım yalnız suda çözündü. Başka bir çözücüde çözünmedi. Bu beyaz katı maddenin içerisinde organofosfazen içeren bileşikte olduğu analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile ftalik asidin oda sıcaklığındaki tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 60 ml THF çözücüsündeki hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) (1 g, 2,88 mmol) ve K_2CO_3(4,77 g; 34,52 mmol) karışımına oda sıcaklığında ftalik asidin (17,56 g, 17,26 mmol) 10 ml THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 3 gün oda sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışım önce dietil eter sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra çok az miktarda madde kaldı. Geri kalan beyaz katı kısım yalnız suda çözündü. Başka bir çözücüde çözünmedi. Bu beyaz katı maddenin içerisinde organofosfazen içeren bileşikte olduğu analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile asetik asidin oda sıcaklığındaki tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 60 ml THF çözücüsündeki hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) (1 g, 2,88 mmol) ve K_2CO_3(4,77 g; 34,52 mmol) karışımına oda sıcaklığında aseti asidin (17,56 g, 34,52 mmol) 10 ml

THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 3 gün oda sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışım önce dietil eter sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra çok az miktarda madde kaldı. Geri kalan beyaz katı kısım yalnız suda çözündü. Başka bir çözücüde çözünmedi. Bu beyaz katı maddenin içerisinde organofosfazen içeren bileşikte olduğu analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile formik asidin oda sıcaklığındaki tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 60 ml THF çözücüsündeki hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) (1 g, 2,88 mmol) ve K_2CO_3(4,77 g; 34,52 mmol) karışımına oda sıcaklığında formik asidin (17,56 g, 34,52 mmol) 10 ml THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 3 gün oda sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışım önce dietil eter sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra çok az miktarda madde kaldı. Geri kalan beyaz katı kısım yalnız suda çözündü. Başka bir çözücüde çözünmedi. Bu beyaz katı maddenin içerisinde organofosfazen içeren bileşikte olduğu analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile malonik asidin oda sıcaklığındaki tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 60 ml THF çözücüsündeki hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) (1 g, 2,88 mmol) ve K_2CO_3(4,77 g; 34,52 mmol) karışımına oda sıcaklığında malonik asidin (17,56 g, 17,26 mmol) 10 ml THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 3 gün oda sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışım önce dietil eter sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra çok az miktarda madde kaldı. Geri kalan beyaz katı kısım yalnız suda çözündü. Başka bir çözücüde çözünmedi. Bu beyaz katı maddenin içerisinde organofosfazen içeren bileşikte olduğu analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile benzoik asidin çözücünün kaynama sıcaklığındaki tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 60 ml THF çözücüsündeki hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) (1 g, 2,88 mmol) ve K_2CO_3(4,77 g; 34,52 mmol) karışımına oda sıcaklığında benzoik asidin (17,56 g, 34,52 mmol) 10 ml THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 3 gün çözücünün kaynama sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışım önce dietil eter sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra çok az miktarda madde kaldı. Geri kalan beyaz katı kısım yalnız suda çözündü. Başka bir çözücüde çözünmedi. Bu beyaz katı maddenin içerisinde organofosfazen içeren bileşikte olduğu analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile ftalik asidin çözücünün kaynama sıcaklığındaki tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 60 ml THF çözücüsündeki hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) (1 g, 2,88 mmol) ve K_2CO_3(4,77 g; 34,52 mmol) karışımına oda sıcaklığında ftalik asidin (17,56 g, 17,26 mmol) 10 ml THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 3 gün çözücünün kaynama sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışım önce dietil eter sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra çok az miktarda madde kaldı. Geri kalan beyaz katı kısım yalnız suda çözündü. Başka bir çözücüde çözünmedi. Bu beyaz katı maddenin içerisinde organofosfazen içeren bileşikte olduğu analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.8. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile asetik asidin çözücünün kaynama sıcaklığındaki tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 60 ml THF çözücüsündeki hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) (1 g, 2,88 mmol) ve K_2CO_3(4,77 g; 34,52 mmol) karışımına oda sıcaklığında aseti asidin (17,56 g, 34,52 mmol) 10 ml

THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 3 gün çözücünün kaynama sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışım önce dietil eter sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra çok az miktarda madde kaldı. Geri kalan beyaz katı kısım yalnız suda çözündü. Başka bir çözücüde çözünmedi. Bu beyaz katı maddenin içerisinde organofosfazen içeren bileşikte olduğu analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile formik asidin çözücünün kaynama sıcaklığındaki tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 60 ml THF çözücüsündeki hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) (1 g, 2,88 mmol) ve K_2CO_3(4,77 g; 34,52 mmol) karışımına oda sıcaklığında formik asidin (17,56 g, 34,52 mmol) 10 ml THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 3 gün çözücünün kaynama sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışım önce dietil eter sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra çok az miktarda madde kaldı. Geri kalan beyaz katı kısım yalnız suda çözündü. Başka bir çözücüde çözünmedi. Bu beyaz katı maddenin içerisinde organofosfazen içeren bileşikte olduğu analiz sonuçlarından anlaşıldı.

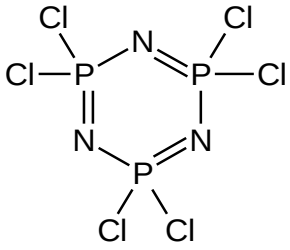
3.2.10. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile malonik asidin çözücünün kaynama sıcaklığındaki tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 60 ml THF çözücüsündeki hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) (1 g, 2,88 mmol) ve K_2CO_3(4,77 g; 34,52 mmol) karışımına oda sıcaklığında malonik asidin (17,56 g, 17,26 mmol) 10 ml THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 3 gün çözücünün kaynama sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışım önce dietil eter sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra çok az miktarda madde kaldı. Geri kalan beyaz katı kısım yalnız suda çözündü. Başka bir çözücüde çözünmedi. Bu beyaz katı maddenin içerisinde organofosfazen içeren bileşikte olduğu analiz sonuçlarından anlaşıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

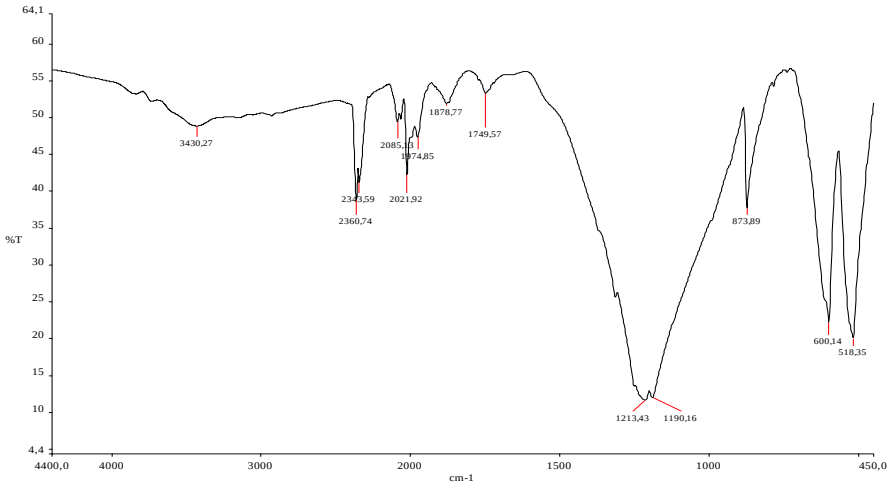
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)

Reaksiyonu incelenen $(NPCl_2)_3$ (**1**) 113 °C'de eriyen, beyaz, katı bir bileşiktir(Şekil 4.1). Hazır olarak alınan **1**'in IR ve ^{31}P-NMR spektrumları Şekil 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.



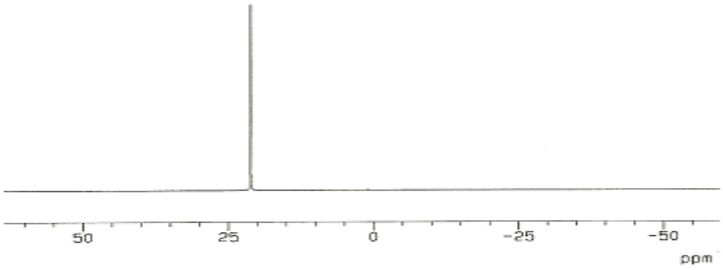
I

Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (**1**) açık yapısı



Şekil 4.2. **1** bileşiğinin IR spektrumu

1 bileşiğinin IR spektrumunda, 1213 ve 1190 cm^{-1}de P=N, 873 cm^{-1}de P-N-P, 600 ve 519 cm^{-1} de P-Cl bağlarına ait karakteristik pikler görünmektedir.

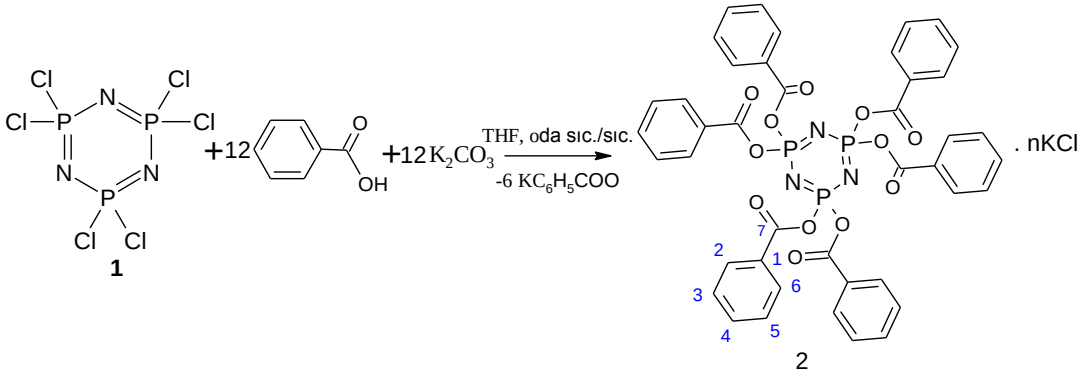


Şekil 4.3. **1** bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

1'deki fosforlar kimyasal çevre bakımından aynı olduğundan A_3 yapısına uygun ^{31}P NMR spektrumunda 21.2 ppm de tek pik vardır. Bu pikte yarılma yoktur. Bu spektroskopik verilerden bileşiğin yukarıdaki yapıya uygun olduğu anlaşılmaktadır.

4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile benzok asidin oda sıcaklığında ve sıcaktaki tepkimesi

Hekzaklorosiklorifosfazen(**1**) ile benzoik asidin tepkimesi THF çözücüsünde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Tepkimede oluşan HCl tutmak için K_2CO_3 kullanıldı. Benzoik asit ve K_2CO_3 **1**'in 6,6, 9 ve 12 mol katı kullanıldı. Tepkimelerin hepsinde dietil eter ve CH_2Cl_2 çözücülerinde çözünen bir madde olmadı. Tepkimelerden yalnız suda çözünen beyaz katı maddeler elde edildi. Tepkime denklemi Şekil 4.4 de verilmiştir. Bileşiğin yapısı IR, elementel analiz ve NMR (^1H, ^{13}C, ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Tablo 4.1 de verildi. Bileşiğe ait spektrumlar Şekil 4.5 ile Şekil 4.9 arasında görülmektedir.



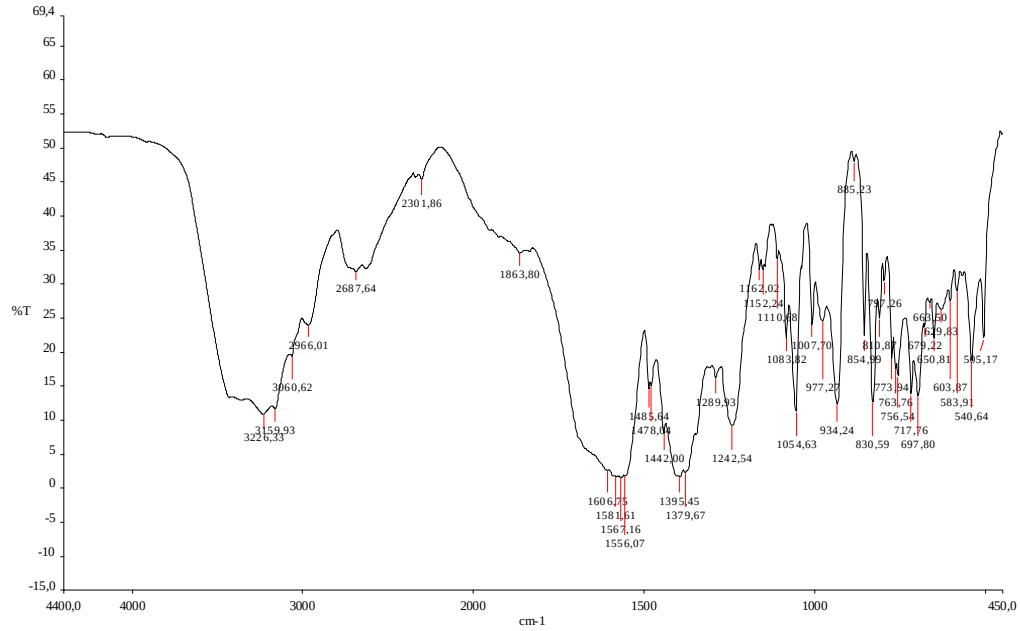
Şekil 4.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile benzoik asidin K_2CO_3 ortamındaki tepkime denklemi

Tablo 4.1. 2 ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

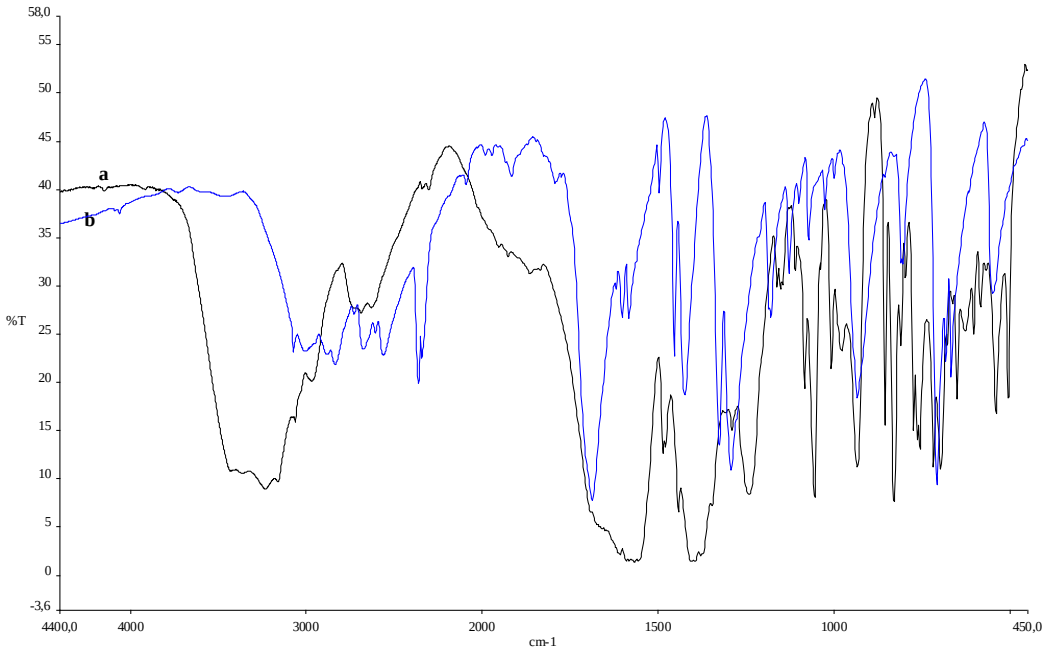
IR Değerleri	**NMR Değerleri**			**Elementel analiz***		
	^{1}H	**^{13}C**	**^{31}P**			
3300 cm^{-1} (H_2O)	7,78 ppm (^{2,6}**H**, s)	175,06 ppm P-O-**C**=O (^{7}**C**)	-1,64 ppm		**Teor.**	**Bul.**
3060 cm^{-1} (Aril, C-H)	7,44 ppm (^{4}**H,** d)	135,26 ppm (^{1}**C**)		**%C**	44,41	37,00
1650-1600 cm^{-1} (C=O)	7,40 ppm (^{5,3}**H**, **d**)	131,56 ppm (^{4}**C**)		**%H**	2,64	2,676
1242 cm^{-1} (P=N)	4,71 (çözücü D_2O, s)	128,85 ppm (^{2,6}**C**)		**%N**	1,85	1,483
977 cm^{-1} (P-O-Aril)		128,32 ppm (^{3,5}**C**)				
854 cm^{-1} (P=N-Nl)						

*Elementel analiz değerleri bileşik **2** ve karışımdaki diğer maddelere aittir.

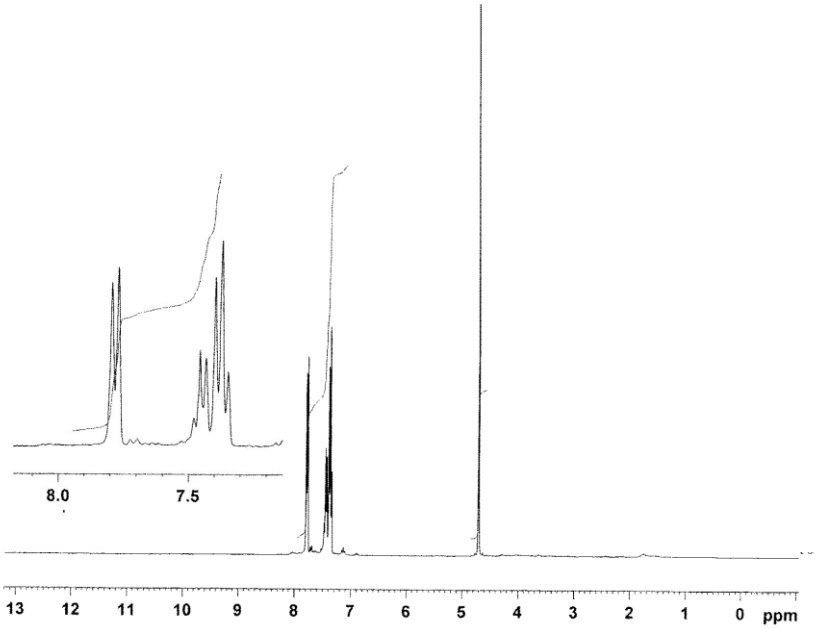
2 ve karışımdaki diğer bileşiklerin karışımına ait IR spektrumu Şekil 4.5 te verilmiştir. Şekil 4.6 da da hem karışımın hem de benzoik asidin birlikte IR spektrumları görülmektedir. Karışımın IR spektrumunda 3300 cm^{-1} deki geniş ve şiddetli kristal H_2O pik görülmektedir. 3060 cm^{-1} de benzen C-H piki, 1650 ile 1600 arasında geniş ve şiddetli C=O piki, 1242 cm^{-1} deki şiddetli P=N piki, 977 cm^{-1} de P-OCO- piki ve 854 cm^{-1} de fosfazen halkasına ait P=N-N piki görüldü. Spektrumdaki fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N ve P=N-N bağlarına ait 1242 ve 854 cm^{-1} deki pikler fosfazen yapısının mevcut olduğunu göstermektedir. Ayrıca fosfazen fosforuna benziloksi grubunun bağlı olduğunu gösteren 977 cm^{-1} şiddetli pik görüldü. Karışımın ve benzoik asidin birlikte IR spektrumunda bileşik 2 ye ait piklerin benzoik asidin piklerinden farklı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. **2** ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR spektrumu

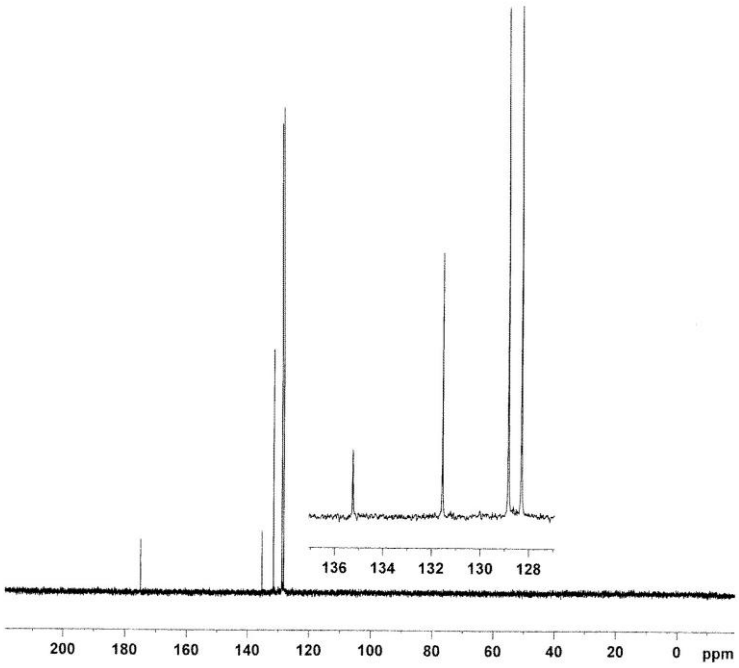


Şekil 4.6. **2** ve karışımdaki diğer bileşikler(a) ile benzoik asidin(b) birlikte IR spektrumları



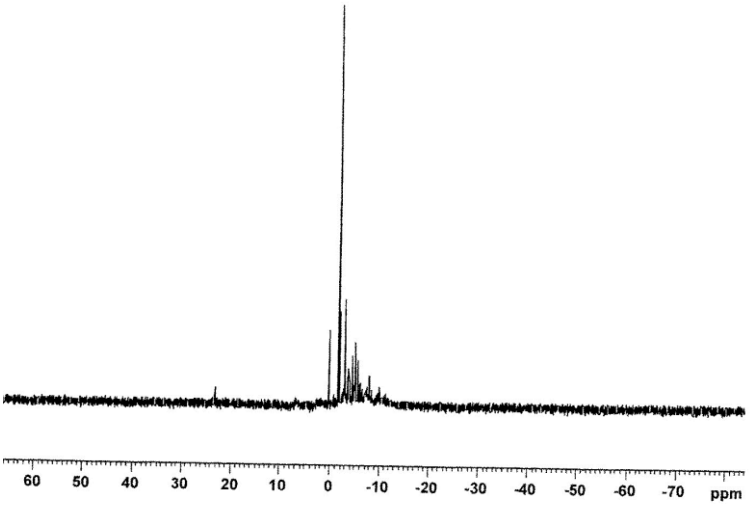
Şekil 4.7. **2** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumu

2 ve karışımdaki diğer bileşiklere ait ^{1}H NMR spektrumunda kimyasal çevresi farklı 3 aromatik ve bir D_2O ait olmak üzere 4 proton piki görüldü(Şekil 4.7). Aromatik protonlar 7,78 ile 7,40 ppm arasında yapıya uygun olarak görüldü. Bileşiğin NMR çekmek için kullanılan D_2O çözücüsüne ait olan 4,71 ppm şiddetli tekli bir pik görüldü. Bu piklerin dışında ne benzoik asidin -O-H protonuna ne de tepkimede oluşması muhtemel $KHCO_3$ protonuna ait pikler görüldü.



Şekil 4.8. **2** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu

Karışımdaki bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumunda kimyasal çevresi farklı 4 aromatik ve bir karboksilik asit karbonuna ait olmak üzere 5 karbon piki görüldü(Şekil 4.8). Fosfazene bağlanan benzoiloksi karbonu piki 175,06 ppm de görülür iken 4 aromatik karbon pikleri 135,26 ile 128,32 ppm aralığında görüldü. Spektrumda 160 ppm de pik görülmediğinden karışımda $KHCO_3$ mevcut değildir.



Şekil 4.9. **2** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumu

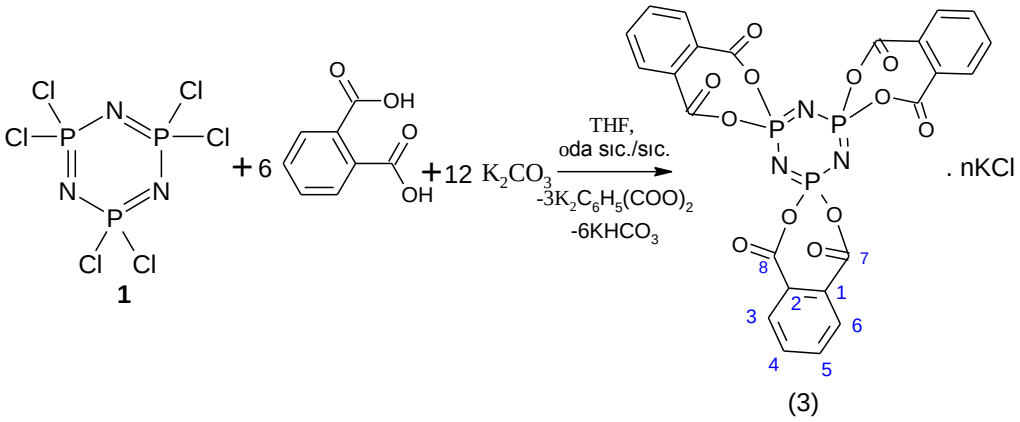
Kaşımdaki bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumunda bir tekli pik -1,64 ppm de çıkmıştır(Şekil 4.9). Bu spektrumda tekli bir görülmesi yapıdaki fosforların aynı

kimyasal çevrelerinin sahip olduğunu, dolayısıyla hekzaklorosiklotrifosfazendeki bütün klorların yerine aynı organik grupların bağlı olduğunu gösterir.

Bileşik 2 ye ait elementel analiz değerleri Tablo 4.1 de belirtildiği gibi karışıma aittir. Bulunan elementel analiz sonuçlarında H dışındakiler teorik değerden küçük bir değer elde edildi. H değeri teorik değerden büyüktür. Bu sonuçlardan ve IR spektrumundan da anlaşılacağı gibi karışım su içermektedir. Bu yüzden bulunan ile teorik değerler arasında fark ortaya çıktı.

4.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile ftalik asidin oda sıcaklığında ve sıcaktaki tepkimesi

Hekzaklorosiklorifosfazen(**1**) ile ftalik asidin tepkimesi THF çözücüsünde sıcakta ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Tepkimede oluşan HCl tutmak için K_2CO_3 kullanıldı. Ftalik asit ve K_2CO_3 **1**'in 6,6, 9 ve 12 mol katı kullanıldı. Tepkimelerin hepsinde dietil eter ve CH_2Cl_2 çözücülerinde çözünen bir madde olmadı. Tepkimelerden yalnız suda çözünen beyaz katı maddeler elde edildi. Tepkime denklemi Şekil 4.10 da verilmiştir. Bileşiğin yapısı IR, elementel analiz ve NMR (^1H, ^{13}C, ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Tablo 4.2 de verildi. Bileşiğe ait spektrumlar Şekil 4.11 ile Şekil 4.14 arasında görülmektedir.

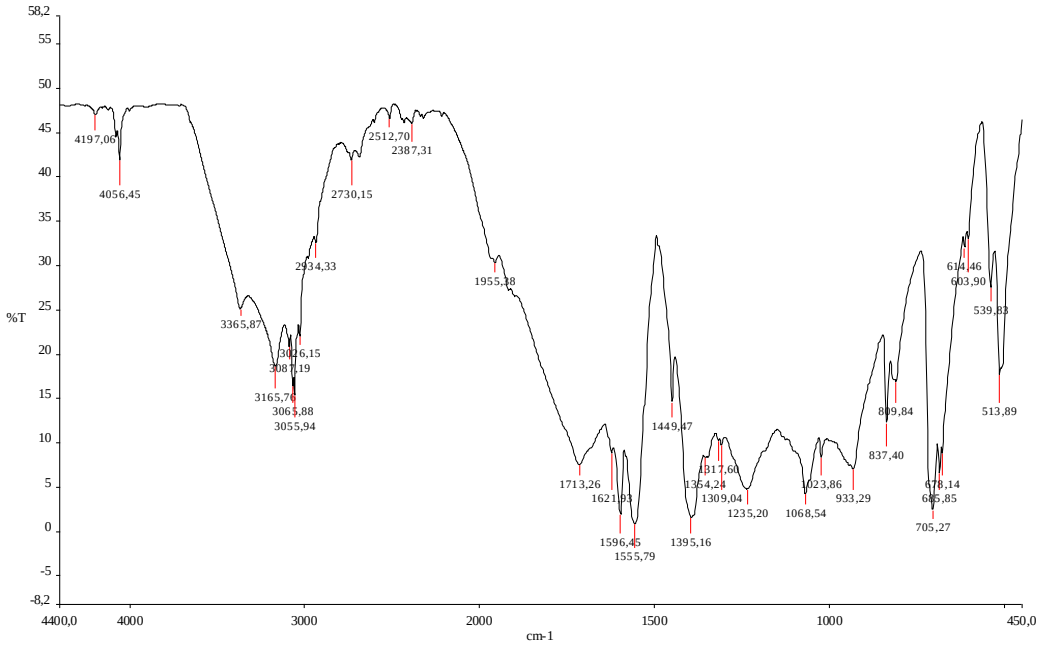


Şekil 4.10. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile ftalik asidin K_2CO_3 ortamında tepkime denklemi

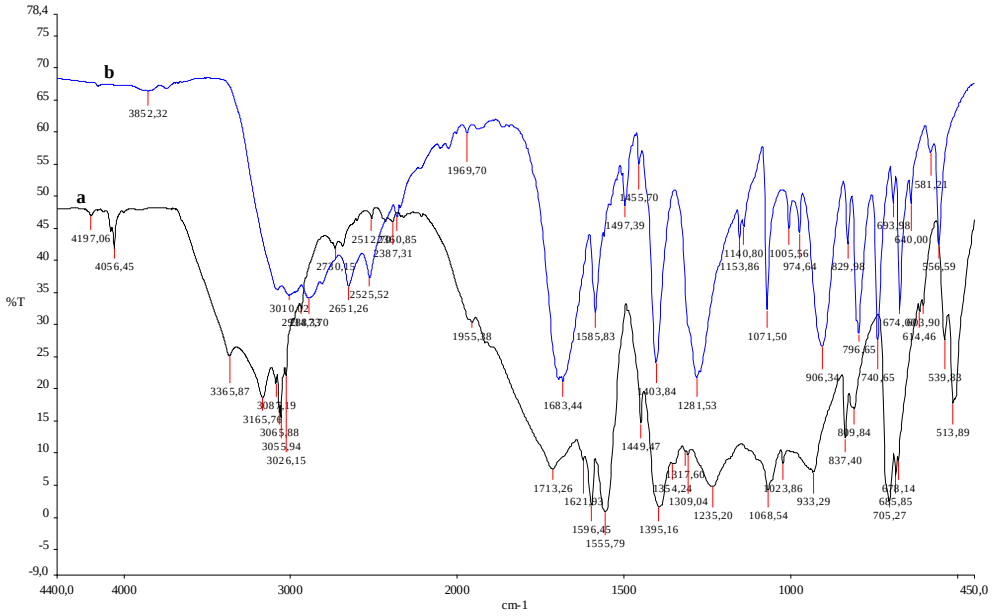
Tablo 4.2. 3 ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

IR Değerleri	**NMR Değerleri**			**Elementel analiz***		
	^{1}H	**^{13}C**	**^{31}P**			
3365 cm^{-1} (H_2O)	7,37 ppm (^{3,6}**H**, d)	177,62 ppm P-O-**C**=O (^{7,8}**C**)	-1,60 ppm		**Teor.**	**Bul.**
3060 cm^{-1} (Aril C-H)	7,31 ppm (^{4,5}**H,** t)	161,04 (KH**C**O_3)		**%C**	31,98	23,17
1713 cm^{-1} (C=O)	4,71 (çözücü D_2O, s)	137,63 ppm (^{1,2}**C**)		**%H**	1,33	1,898
1235 cm^{-1} P=N)		128,75 ppm (^{3,6}**C**)		**%N**	2,33	1,188
965 cm^{-1} (P-O-CO)		127,10 ppm (^{2,6}**C**)				
837 cm^{-1} (P=N-N)		128,32 ppm (^{4,5}**C**)				

* Elementel analiz değerleri bileşik **3** ve karışımdaki diğer maddelere aittir.

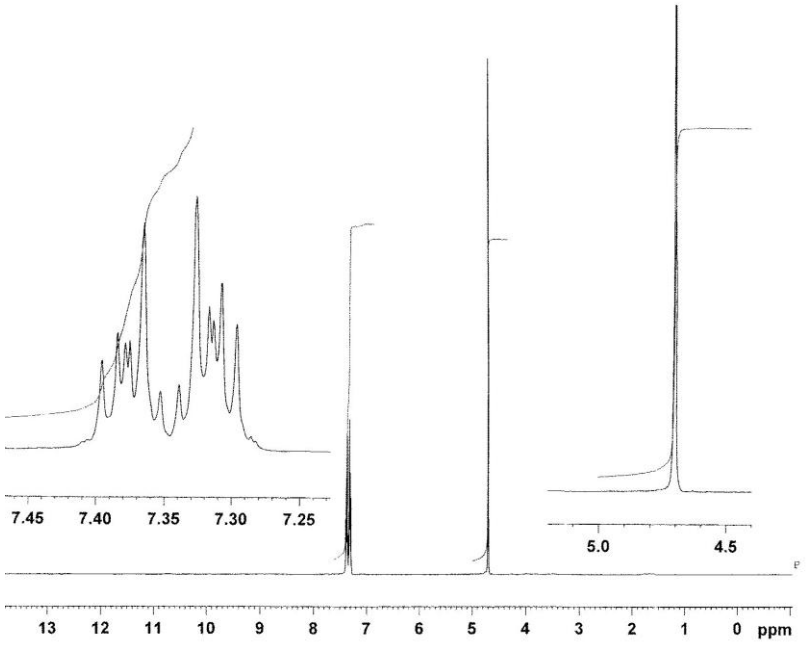


Şekil 4.11. **3** ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR spektrumu



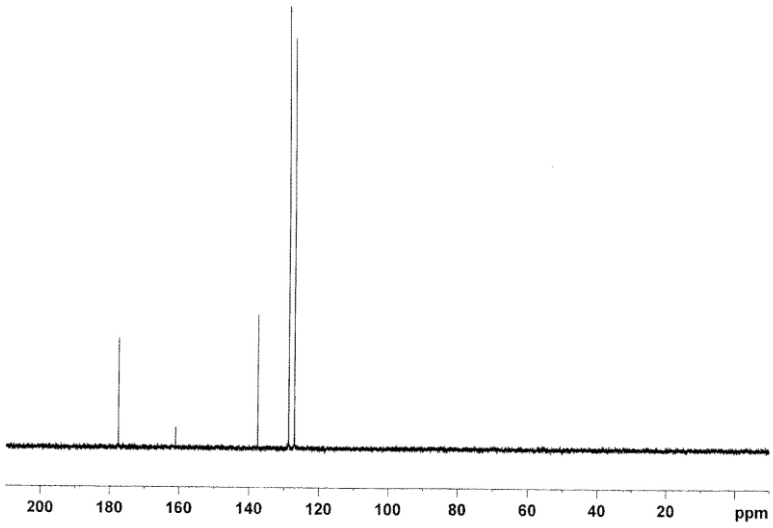
Şekil 4.12. **3** ve karışımdaki diğer bileşikler(a) ile ftalik asidin(b) birlikte IR spektrumu

3 ve karışımdaki diğer bileşiklerin karışımına ait IR spektrumu Şekil 4.11 de verilmiştir. Şekil 4.12 de de hem karışımın hem de ftalik asidin birlikte IR spektrumları görülmektedir. Karışımın IR spektrumunda 3365 cm^{-1} deki şiddetli kristal H_2O piki görülmektedir. 3060 cm^{-1} de benzen C-H piki, 1713 cm^{-1} C=O piki, 1235 cm^{-1} deki şiddetli P=N piki, 965 cm^{-1} de P-OCO- piki ve 837cm^{-1} de fosfazen halkasına ait P=N-N piki görüldü. Spektrumdaki fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N ve P=N-N bağlarına ait 1235 ve 837 cm^{-1} deki pikler fosfazen yapısının mevcut olduğunu göstermektedir. Ayrıca fosfazen fosforuna benzodioksi grubunun bağlı olduğunu gösteren 965 cm^{-1} şiddetli pik görüldü. Karışımın ve benzoik asidin birlikte IR spektrumunda bileşik 3 e ait piklerin benzoik asidin piklerinden farklı olduğu görülmektedir.



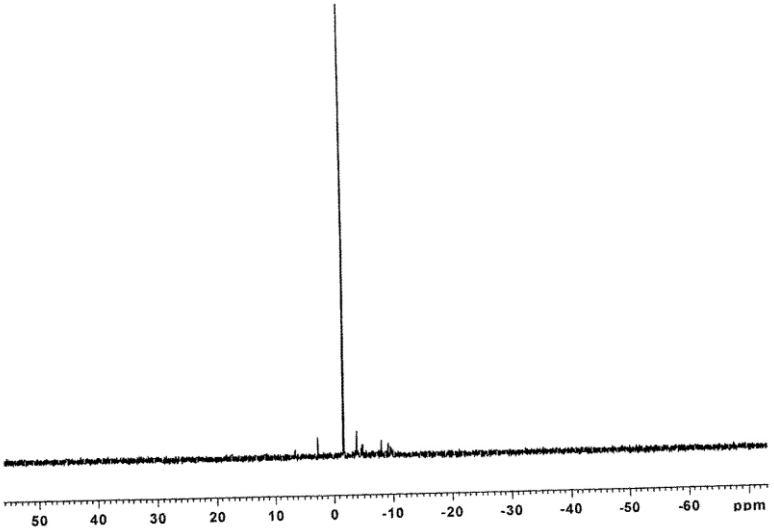
Şekil 4.12. **3** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumu

3 ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumunda kimyasal çevresi farklı 2 aromatik ve bir D_2O ait olmak üzeret 3 proton piki görüldü(Şekil 4.12). Aromatik protonlar 7,38 ile 7,40 ppm de yarılmış çok pikler şeklinde görülmektedir. Bileşiğin NMR çekmek için kullanılan D_2O çözücüsüne ait olan 4,71 ppm şiddetli bir tekli pik görüldü. Bu piklerin dışında ne ftalik asidin -O-H protonlarına ne de tepkimede oluşması muhtemel $KHCO_3$ protonuna ait pikler görüldü.



Şekil 4.13**. 3** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu

Karışımdaki bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumunda kimyasal çevresi farklı 3 aromatik, bir karboksilik asit karbonuna ve bir pikte karbonat karbonuna ait olmak üzere 5 farklı karbon piki görüldü(Şekil 4.13). Fosfazene bağlanan karboksioksi karbonu piki 177,62 ppm de görülür iken 3 aromatik karbon pikleri 137,63 ile 127,10 ppm aralığında görüldü. Spektrumda ftalik asitteki karbonil grubuna ait pik görülmedi. 161,04 ppm deki pik görülmesi karışımda $KHCO_3$ mevcut olduğunu göstermektedir.



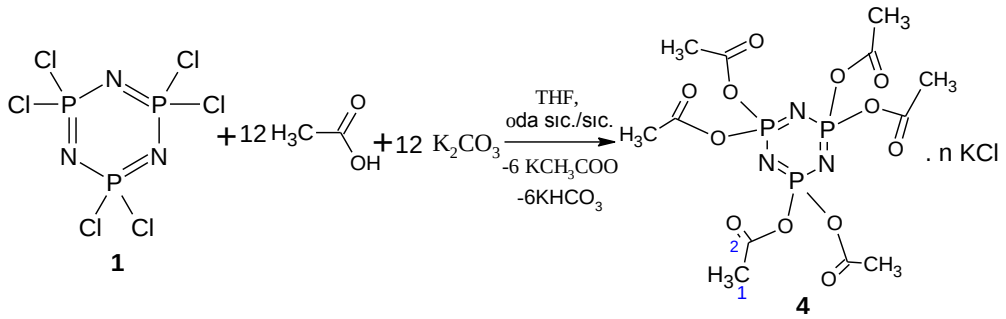
Şekil 4.14. **3** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumu

Karışımdaki bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumunda bir tekli pik -1,60 ppm de görüldü(Şekil 4.14). Bu spektrumda tekli bir görülmesi yapıdaki fosforların aynı kimyasal çevreye sahip olduğunu, dolayısıyla hekzaklorosiklotrifosfazendeki bütün klorların yerine aynı organik grupların bağlı olduğunu gösterir.

Bileşik 3'e ait elementel analiz değerleri Tablo 4.2 de belirtildiği gibi karışıma aittir. Bulunan elementel analiz sonuçlarında H dışındakiler teorik değerden küçük bir değer elde edildi. H değeri teorik değerden büyüktür. Bu sonuçlardan ve IR spektrumundan da anlaşılacağı gibi karışım su içermektedir. Bu yüzden bulunan ile teorik değerler arasında fark ortaya çıktı.

4.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile asetik asidin oda sıcaklığında ve sıcaktaki tepkimesi

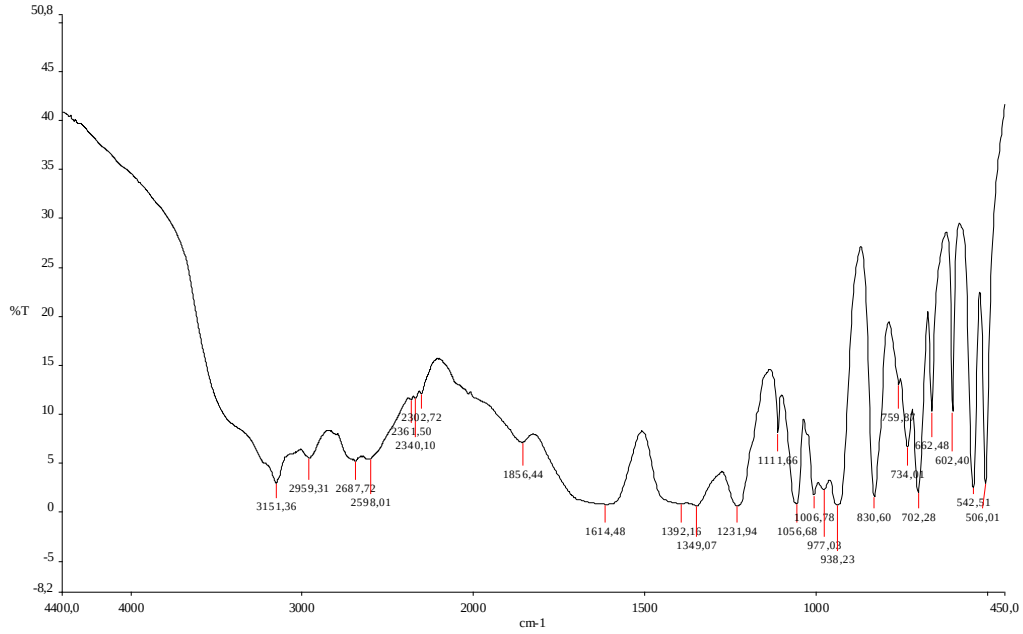
Hekzaklorosiklorifosfazen(**1**) ile asetik asidin tepkimesi THF çözücüsünde sıcakta ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Tepkimede oluşan HCl tutmak için K_2CO_3 kullanıldı. Asetik asit ve K_2CO_3 **1**'in 6,6, 9 ve 12 mol katı kullanıldı. Tepkimelerin hepsinde dietil eter ve CH_2Cl_2 çözücülerinde çözünen bir madde olmadı. Tepkimelerden yalnız suda çözünen beyaz katı maddeler elde edildi. Tepkime denklemi Şekil 4.15 te verilmiştir. Bileşiğin yapısı IR, elementel analiz ve NMR (^1H, ^{13}C, ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Tablo 4.3 de verildi. Bileşiğe ait spektrumlar Şekil 4.16, ile Şekil 4.19 arasında görülmektedir.



Şekil 4.15. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile asetik asidin K_2CO_3 ortamında tepkime denklemi

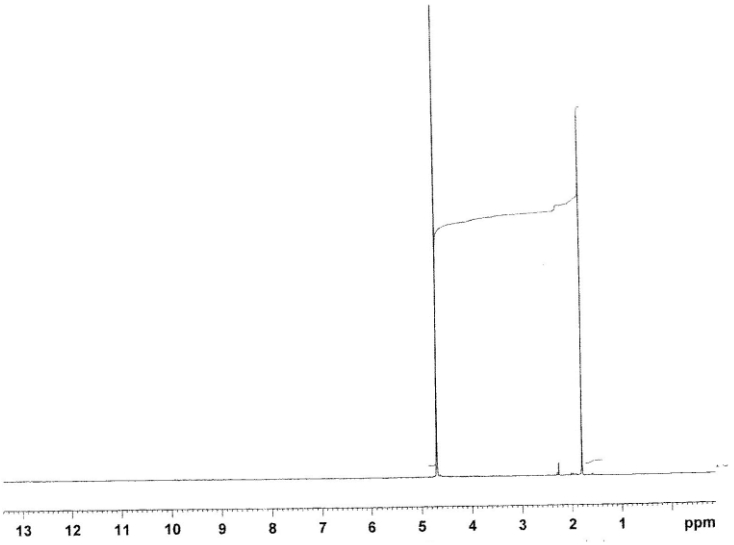
Tablo 4.3. 4 ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

IR Değerleri	**NMR Değerleri**			**Elementel analiz**		
	^1H	**^{13}C**	**^{31}P**			
3045 cm^{-1} (Aril C-H) 28714 cm^{-1} (H-CN) 1624 cm^{-1} (C=N) 1197,1177 ve 1158 cm^{-1} (P=N) 953 cm^{-1} (P-O-Aril)	4,71 ppm (D_2O ait, s) 1,81 ppm (CH_3-, s)	181,52 ppm P-O-**C**=O (**^2C**) 161,11 ppm (KH**C**O_3) 23,31 ppm (CH_3-, **^1C**)	-1,57 ppm		**Teor.**	**Bul.**
				%C	18,88	8,71
				%H	2,36	2,826
				%N	2,75	1,270



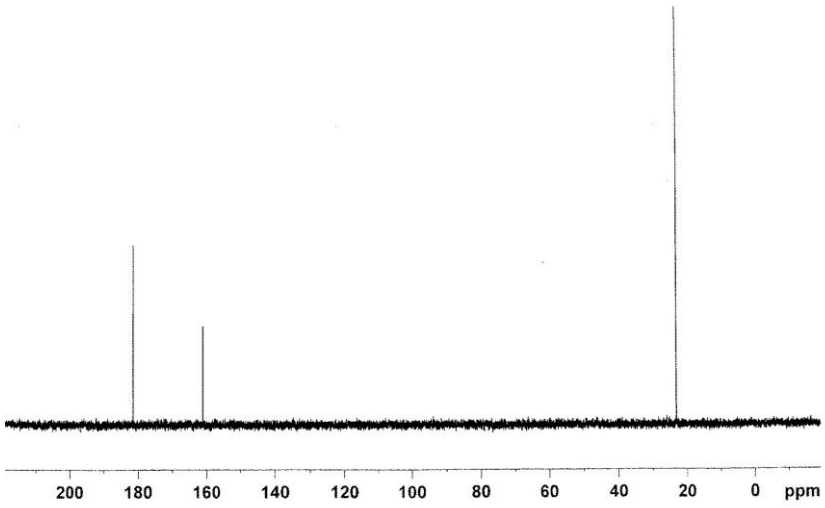
Şekil 4.16. **4** ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR spektrumu

4 ve karışımdaki diğer bileşiklerin karışımına ait IR spektrumu Şekil 4.16 da verilmiştir. Karışımın IR spektrumunda 315 cm^{-1} deki şiddetli kristal H_2O piki görülmektedir. 2959 cm^{-1} de alifatik C-H piki, 1700 ile 1600 cm^{-1} arasında şiddetli ve geniş C=O piki, 1231 cm^{-1} deki şiddetli P=N piki, 977 cm^{-1} de P-OCO- piki ve 830 cm^{-1} de fosfazen halkasına ait P=N-N piki görüldü. Spektrumdaki fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N ve P=N-N bağlarına ait 1231 ve 830 cm^{-1} deki pikler fosfazen yapısının mevcut olduğunu göstermektedir. Ayrıca fosfazen fosforuna asetiloksi grubunun bağlı olduğunu gösteren 977 cm^{-1} şiddetli pik görüldü.



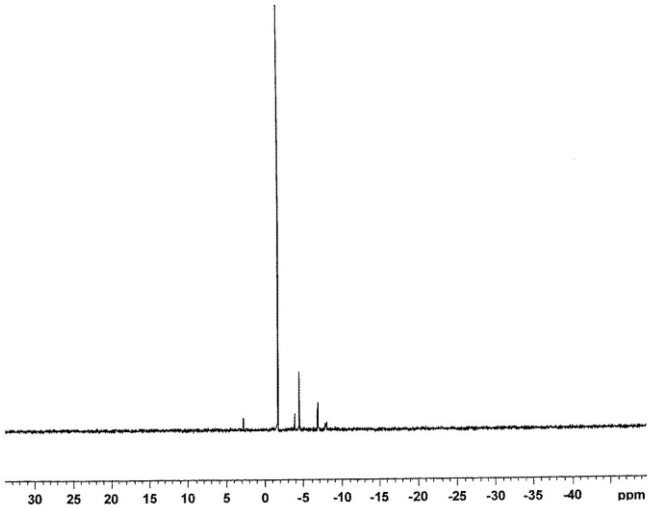
Şekil 4.17. **4** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^1H NMR spektrumu

4 ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumunda iki tekli pik görüldü. Bu piklerden 1,81 ppm deki tekli pik -CH_3 protonlarına, 4,71 ppm deki tekli pik bileşiğin NMR almak için çözücü olarak kullanılan D_2O aittir (Şekil 4.17). Bu piklerin dışında ne asetik asidin -O-H protonuna ne de tepkimede oluşması muhtemel $KHCO_3$ protonuna ait pikler görüldü.



Şekil 4.18. **4** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu

Karışımdaki bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumunda organofosfazen bileşiğine ait kimyasal iki pik ve karbonata ait olan bir pik olmak üzere üç pik görüldü (Şekil 4.18). Fosfazene bağlanan asetiloksi karbonu piki 181,52 ppm de görülür iken -CH_3 karbon piki 23,31 ppm de görüldü. 161,11 ppm deki pikin görülmesi karışımda $KHCO_3$ var olduğunu göstermektedir.



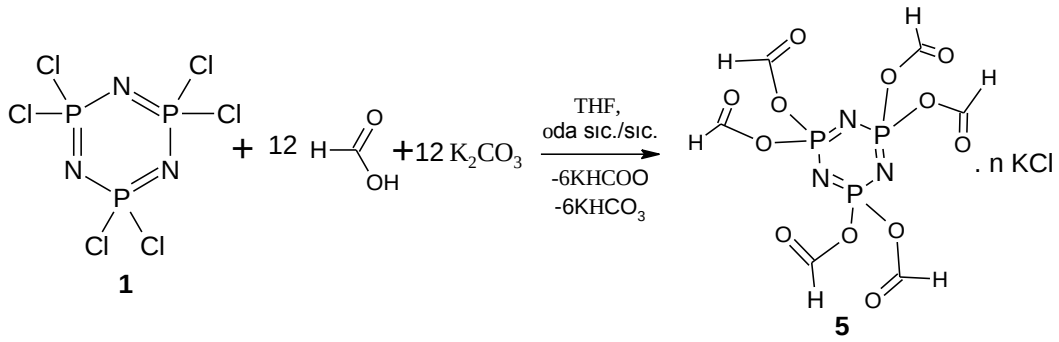
Şekil 4.19. **4** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumu

Karışımdaki bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumunda bir tekli pik -1,57 ppm de görüldü(Şekil 4.19). Bu spektrumda tekli bir görülmesi yapıdaki fosforların aynı kimyasal çevreye sahip olduğunu, dolayısıyla hekzaklorosiklotrifosfazendeki bütün klorların yerine aynı organik grupların bağlı olduğunu gösterir.

4 bileşiği ve karışımdaki diğer maddelere ait teorik ve bulunan elementel analiz sonuçları birbirlerine uymamaktadır. C ve N bulunan değerleri teorik değerden küçük çıkar iken H'nin bulunan değeri teorik değerden büyüktür. Bu farklılığın karışımın ihtiva sudan kaynaklandığı karışımın IR spektrumunda suya ait pik görülmesinden anlaşılmaktadır.

4.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile formik asidin oda sıcaklığında ve sıcaktaki tepkimesi

Hekzaklorosiklorifosfazen(**1**) ile formik asidin tepkimesi THF çözücüsünde sıcakta ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Tepkimede oluşan HCl tutmak için K_2CO_3 kullanıldı. Formik asit ve K_2CO_3 **1**'in 6,6, 9 ve 12 mol katı kullanıldı. Tepkimelerin hepsinde dietil eter ve CH_2Cl_2 çözücülerinde çözünen bir madde olmadı. Tepkimelerden yalnız suda çözünen beyaz katı maddeler elde edildi. Tepkime denklemi Şekil 4.20 de verilmiştir. Bileşiğin yapısı IR, elementel analiz ve NMR (^1H, ^{13}C, ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Tablo 4.4 de verildi. Bileşiğe ait spektrumlar Şekil 4.21 ile Şekil 4.24 arasında görülmektedir.

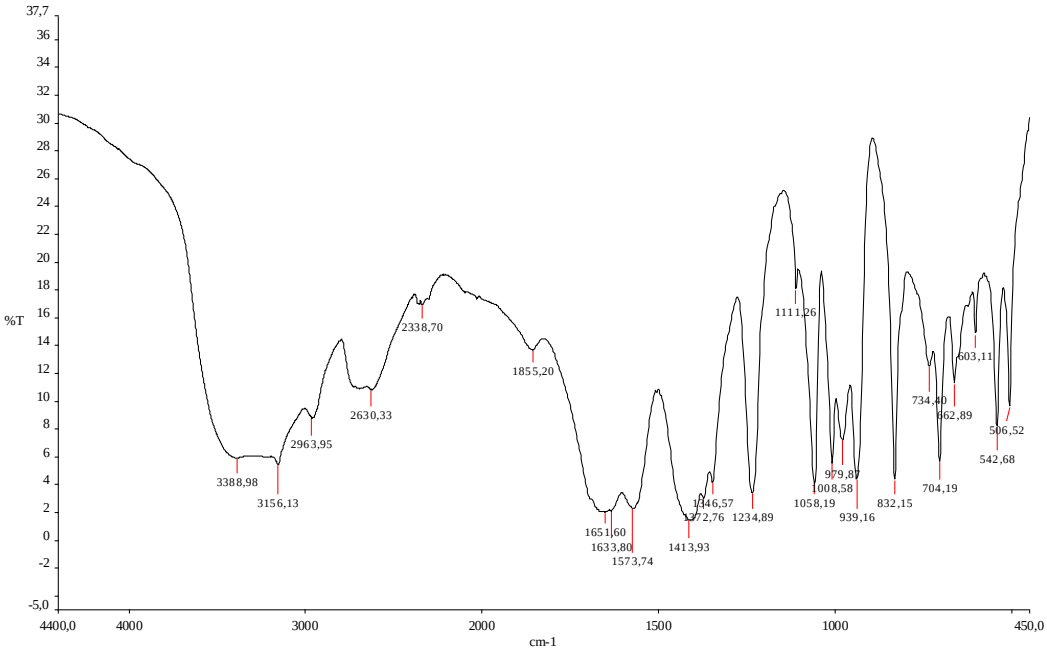


Şekil 4.20. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile formik asidin K_2CO_3 ortamında tepkime denklemi

Tablo 4.4. 5 ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

IR Değerleri	**NMR Değerleri**			**Elementel analiz***		
	^{1}H	**^{13}C**	**^{31}P**			
3058 ve 3025 cm^{-1} (Aril C-H) 2940-2915 cm^{-1} (Alifatik C-H) 2871 ve 2848 cm^{-1} (H-C=N) 1645 cm^{-1} (C=N) 1206, 1181 ve 1160 cm^{-1} (P=N) 962 cm^{-1} (P-O-Aril)	8,34 ppm (H, s), 4,71 ppm (D_2O ait, s)	171,05 ppm (P-OCO-) 161,26 ppm ($KHCO_3$)	-1,65 ppm		**Teor.**	**Bul.**
				%C	10,61	6,436
				%H	0,88	1,281
				%N	3,10	2,083

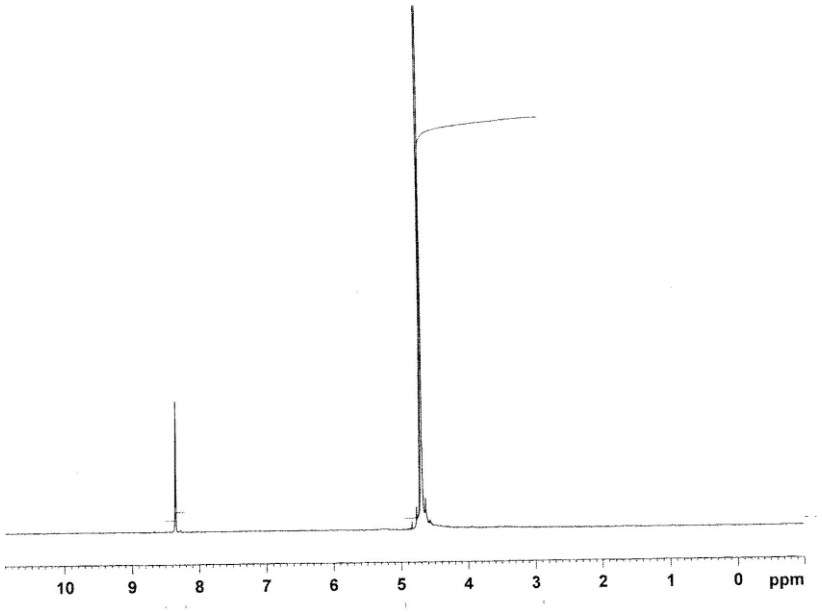
*Elementel analiz değerleri Şekil 4.20 deki tepkime denklemine göre hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. **5** ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR spektrumu

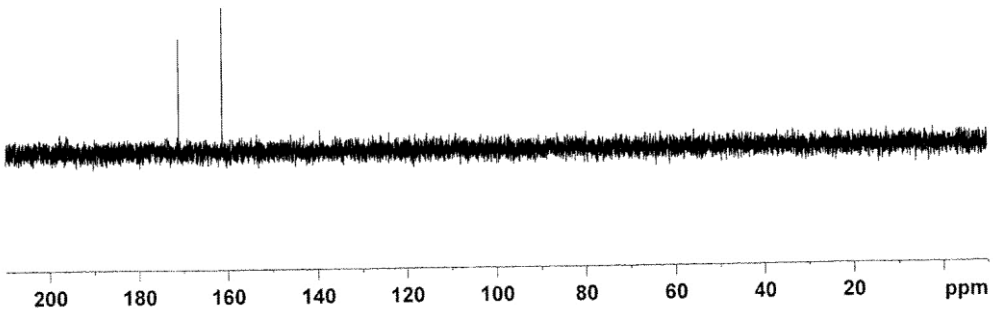
5 ve karışımdaki diğer bileşiklerin karışımına ait IR spektrumu Şekil 4.21 de verilmiştir. Karışımın IR spektrumunda 3388 cm^{-1} deki şiddetli kristal H_2O piki görülmektedir. 2964 cm^{-1} de C-H piki, 1700 ile 1603 cm^{-1} arasında şiddetli ve geniş

C=O piki, 1235 cm^{-1} deki şiddetli P=N piki, 979 cm^{-1} de P-OCO- piki ve 832 cm^{-1} de fosfazen halkasına ait P=N-N piki görüldü. Spektrumdaki fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N ve P=N-N bağlarına ait 1235 ve 832 cm^{-1} deki pikler fosfazen yapısının mevcut olduğunu göstermektedir. Ayrıca fosfazen fosforuna formiloksi grubunun bağlı olduğunu gösteren 979 cm^{-1} şiddetli pik görüldü.



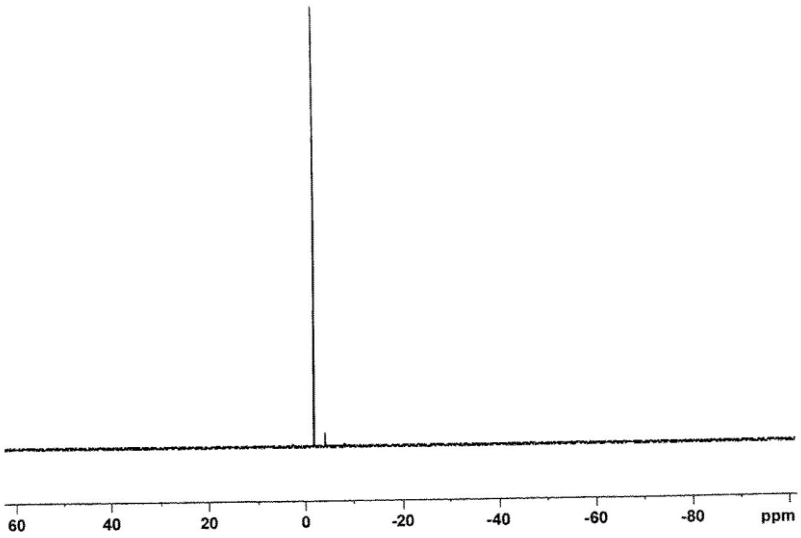
Şekil 4.22. **5** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumu

5 ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumunda tekli iki pik görüldü. Bu piklerden 8,45 ppm deki tekli pik H-CO protonlarına, 4,71 ppm deki tekli pik bileşiğin NMR almak için çözücü olarak kullanılan D_2O aittir (Şekil 4.22). Bu piklerin dışında ne formik asidin -O-H protonuna ne de tepkimede oluşması muhtemel $KHCO_3$ protonuna ait pikler görüldü.



Şekil 4.23. **5** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu

Karışımdaki bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumunda iki pik görüldü (Şekil 4.23). Fosfazene bağlanan formoiloksi karbonu piki 181,52 ppm de görülür iken 161,4 ppm de pik $KHCO_3$ C pikine aittir.



Şekil 4.24. **5** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumu

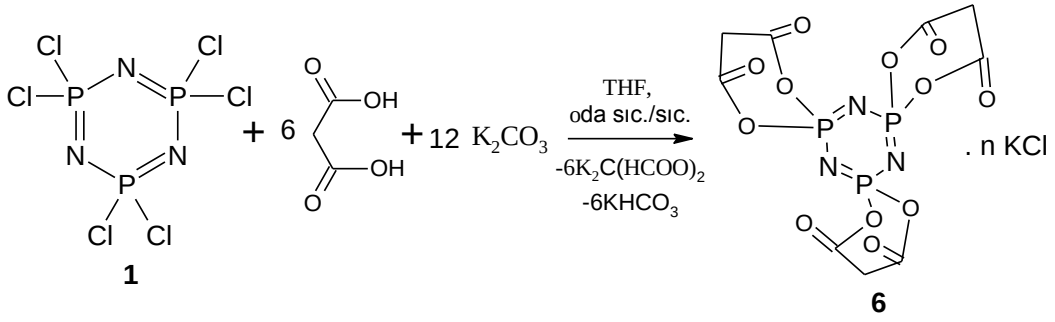
Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda bir tekli pik -1,57 ppm de görüldü(Şekil 4.24). Bu spektrumda tekli bir görülmesi yapıdaki fosforların aynı kimyasal çevreye sahip olduğunu, dolayısıyla hekzaklorosiklotrifosfazendeki bütün klorların yerine aynı organik grupların bağlı olduğunu gösterir.

5 bileşiği ve karışımdaki diğer maddelere ait teorik ve bulunan elementel analiz sonuçları birbirlerine uymamaktadır. C ve N bulunan değerleri teorik değerden küçük çıkar iken H'nin bulunan değeri teorik değerden büyüktür. Bu farklılığın karışımın ihtiva sudan kaynaklandığı karışımın IR spektrumunda suya ait pik görülmesinden anlaşılmaktadır.

4.6. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile malonik asidin oda sıcaklığında ve sıcaktaki tepkimesi

Hekzaklorosiklorifosfazen(**1**) ile malonik asidin tepkimesi THF çözücüsünde sıcakta ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Tepkimede oluşan HCl tutmak için

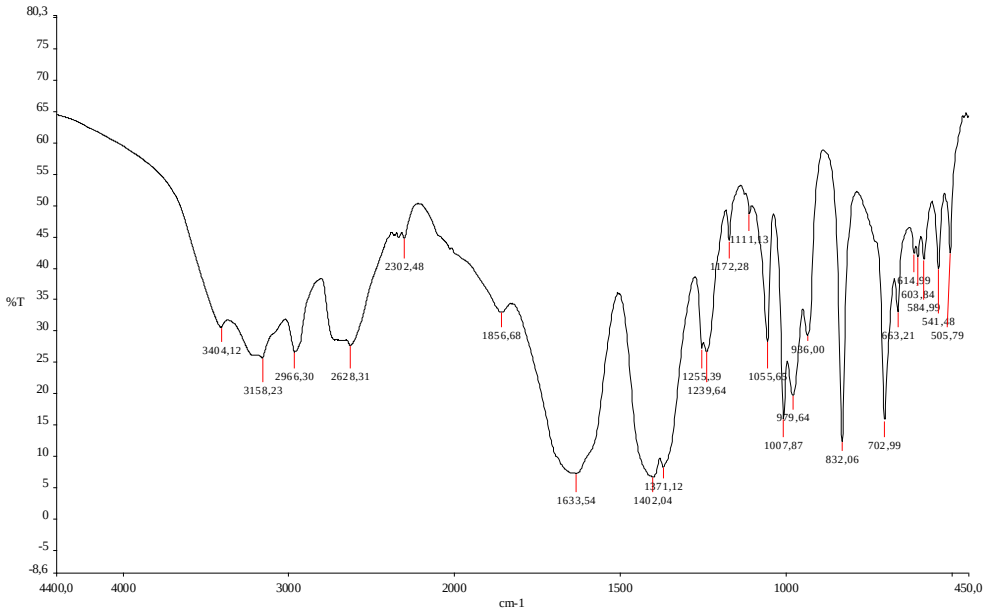
K_2CO_3 kullanıldı. Malonik asit ve K_2CO_3 **1**'in 6,6, 9 ve 12 mol katı kullanıldı. Tepkimelerin hepsinde dietil eter ve CH_2Cl_2 çözücülerinde çözünen bir madde olmadı. Tepkimelerden yalnız suda çözünen beyaz katı maddeler elde edildi. Tepkime denklemi Şekil 4.25 te verilmiştir. Bileşiğin yapısı IR, elementel analiz ve NMR (^1H, ^{13}C, ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Tablo 4.5 te verildi. Bileşiğe ait spektrumlar Şekil 4.26 ile 4.29 arasında görülmektedir.



Şekil 4.25. Hekzaklorosiklotrifosfaze ile malonik asidin K_2CO_3 ortamında tepkime denklemi

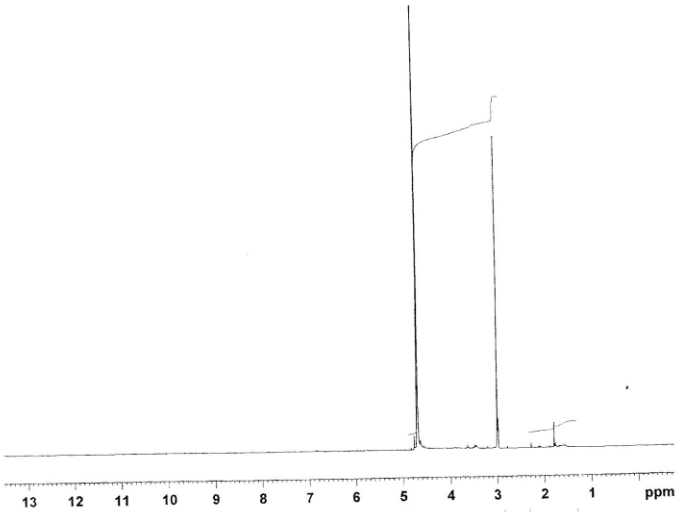
Tablo 4.5. 6 ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

IR Değerleri	**NMR Değerleri**			**Elementel analiz**		
	^1H	**^{13}C**	**^{31}P**		**Teor.**	**Bul.**
3058 ve 3025 cm^{-1} (Aril C-H) 2998-2900 cm^{-1} (Alifatik C-H) 2835 cm^{-1} (H-C=N) 1643 cm^{-1} (C=N) 1198, 1174 ve 1158 cm^{-1} (P=N) 954 cm^{-1} (P-O-Aril)	4,71 ppm (D_2O ait, s), 3,00 ppm ($-CH_2-$, s)	177,37 ppm (P-O-CO) 161,33 ppm 47,65 ppm ($-CH_2-$) , 47,38 ppm ($-CH_2-$), 47,13 ppm ($-CH_2-$)	-1,68 ppm	**%C**	15,12	12,14
				%H	0,84	1,837
				%N	2,94	0,637



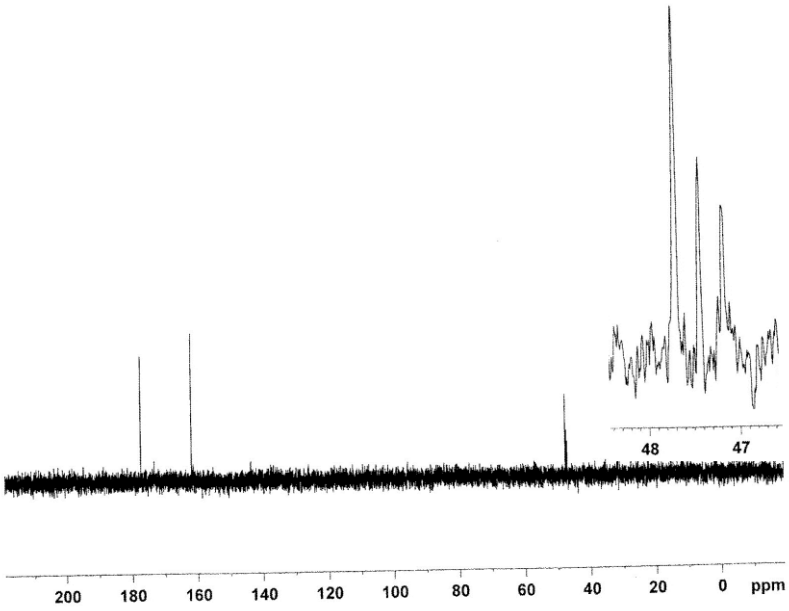
Şekil 4.26. **6** ve karışımdaki diğer bileşiklerin IR spektrumu

6ve karışımdaki diğer bileşiklerin karışımına ait IR spektrumu Şekil 4.26 da verilmiştir. Karışımın IR spektrumunda 3404 cm^{-1} deki şiddetli kristal H_2O piki görülmektedir. 2966cm^{-1} de alifaik C-H piki, 1633 cm^{-1} de şiddetli ve geniş C=O piki, 1239 cm^{-1} deki şiddetli P=N piki, 979 cm^{-1} de P-OCO- piki ve 832 cm^{-1} de fosfazen halkasına ait P=N-N piki görüldü. Spektrumdaki fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N ve P=N-N bağlarına ait 1239 ve 832 cm^{-1} deki pikler fosfazen yapısının mevcut olduğunu göstermektedir. Ayrıca fosfazen fosforuna formiloksi grubunun bağlı olduğunu gösteren 979 cm^{-1} şiddetli pik görüldü.



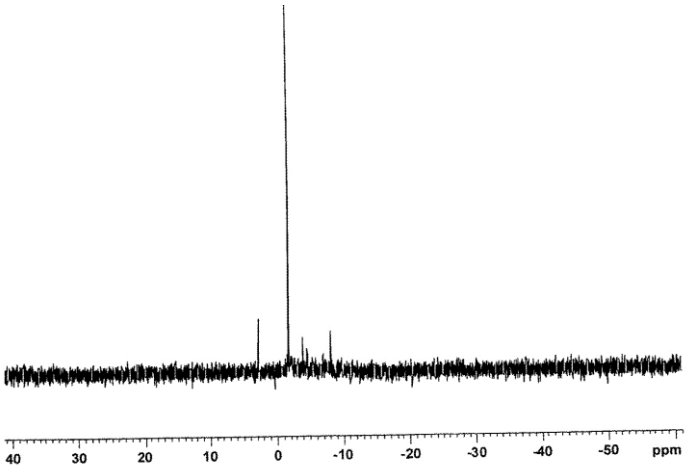
Şekil 4.27. **6** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^1H NMR spektrumu

6 ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumunda iki tekli pik görüldü(şekil4.27). 4,71 ppm deki tekili pik NMR çekiminde çözücü olarak kullanılan D_2O ait iken 3,00 ppm deki pik $–CH_2-$ aittir. Spektrumda bu piklerin dışında ne malonik asit OH protonuna ait pik ne de $KHCO_3$ H piki görüldü.



Şekil 4.28. **6** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumu

Karışımın ^{13}C NMR spektrumunda kimyasal çevresi bakımından üç farklı pik görüldü(Şekil 4.28). 177,37 ppm deki pik fosfazen fosforuna bağlı propandioiloksi CO, 161,33 ppm deki pik $KHCO_3$ karbonuna ve 47,40 ppm deki pik $–CH_2-$ karbonuna aittir.



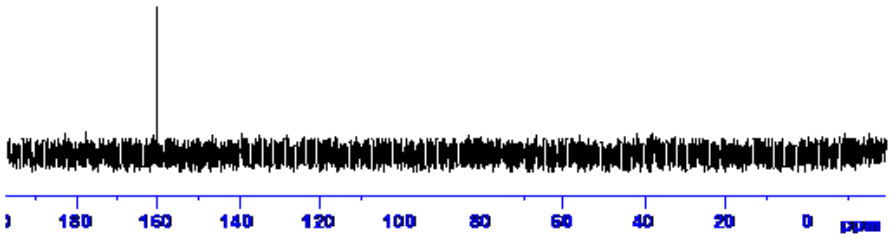
Şekil 4.29. **6** ve karışımdaki diğer bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumu

Karışımın ^{31}P NMR spektrumunda bir tekli pik -1,68 ppm de görüldü(Şekil 4.29). Tek pik yapıdaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğunu göstermektedir.

6 bileşiği ve karışımdaki diğer maddelere ait teorik ve bulunan elementel analiz sonuçları birbirlerine uymamaktadır. C ve N bulunan değerleri teorik değerden küçük iken H'nin bulunan değeri teorik değerden büyüktür. Bu farklılığın karışımın ihtiva sudan kaynaklandığı, karışımın IR spektrumunda suya ait pik görülmesinden anlaşılmaktadır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile benzoik asit, ftalik asit, asetik asit, formik asit ve malonik asitin THF çözcüsünde K_2CO_3 kullanıldığı tepkimelerin tamamında organik çözücülerde çözünmeyen yalnız suda çözünen beyaz katı madde elde edildi. Bu beyaz katı maddeler karboniloksi bağlı siklotrifosfazen bileşikleri ile birlikte KCl ve karboksilik asit tuzların oluştuğu tahmin edilmektedir. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile ftalik asit, asetik asit, formik asit ve malonik asitin tepkimelerinde oluşan karışımın ^{13}C NMR spektrumlarında 160 ppm de $KHCO_3$ C ait pik görülmesi karışımda $KHCO_3$ mevcut olduğu anlaşıldı. Fakat benzoik asidin tepkimesinde elde edilen bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda ise 160 ppm de pik görülmemesi karışımda $KHCO_3$ mevcut olmadığı anlaşıldı. Şekil 5.1 de görüldüğü gibi $NaHCO_3$ ^{13}C NMR 160,13 ppm de tek bir görüldü.



Şekil 5.1. $NaHCO_3$ ^{13}C NMR spektrumu

Tepkimelerde K_2CO_3 ve karboksilik asitlerin asit grubuna göre hekzaklorosiklotrifosfazenin 12 mol katı kullanıldı. Tepkimeler hem sıcakta hem oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Tepkimelerde elde edilen maddeler sıcaklıkla değişiklik göstermedi. Ayrıca K_2CO_3 ve karboksilik asitlerin asit grubuna göre hekzaklorosiklotrifosfazenin 6,6 ve 9 mol katı kullanıldığında da farklı bir madde elde edilmedi. Sonuçlar bölümde verilen bilgiler K_2CO_3 ve karboksilik asitlerin -COOH grubuna göre hekzaklorosiklotrifosfazenin 12 mol katı kullanıldığında sıcakta elde edilen maddeye aittir.

Tepkime sonrasında tepkime çözücüsü olan THF uzaklaştırıldıktan sonra karışım önce dietil eter ile daha sonra CH_2Cl_2 çözücüleri ile muamele edildi ve

karışım süzüldü. Süzüntüde karboksilik asit ve fosfazen bileşiğinin olmadığı süzüntünün çözücüsü uzaklaştırılmasından sonra geride herhangi bir maddenin kalmamasından anlaşıldı. Ayrıca literatürde belirtildiği gibi karboksilik asidin anhidridi de bu tepkimelerde oluşmadığı anlaşıldı.

Tepkimelerde elde edilen karışımların ^{31}P NMR spektrumlarında %85 lik H_3PO_4 den daha düşük alanda yani -1,50 ile -1,65 ppm aralığında değişen tekli pikler görüldü. Tekli pikler görülmesi siklotrifosfazendeki fosfor bağlı klorların tamamının yerine karboniloksi gruplarının bağlı olduğu anlaşıldı. Ayrıca bileşiklerin FT-IR spektrumlarında fosfazen halkasına ait olan karakteristik 830 cm^{-1} de orta şiddette pik görülmesi fosfazen halkasının parçalanmadığını gösteren delillerden biridir. Fosfazen halkası için karakteristik olan P=N piki 1230 cm^{-1} de görüldü. Fosfazene karboksilik asit grubunun bağlandığını gösteren en önemli delillerden biriside P-OOC bağına ait pikin 970 cm^{-1} de görülmesidir.

Elde edilen beyaz karışımda organofosfazen bileşiği de olduğu halde yalnız suda çözünmesi organofosfazenin suda çözünebileceği veya organofosfazenin taç eterlerde olduğu gibi K^+ fosfazenin azotu ile karboniloksi grubundaki karbonile birlikte bağlanarak tuz yapısı oluştuğu düşünülmektedir. Hangi ihtimalin kesin olduğuna karboksilik asitlerden saf olarak organofosfazen elde edildiğinde anlaşılacaktır.

Bütün bu sonuçlardan karboksilik asitler ile hekzaklorosiklotrifosfazenin tepkimesi THF çözücü ortamında K_2CO_3 olduğunda organofosfazen bileşiğin oluştuğu, literatürde belirtildiği gibi karboksilik asit anhidridinin oluşmadığı, organofosfazenin saf olarak elde edilemeyeceği ancak karışım halinde elde edilebileceği anlaşılmıştır. Fakat hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenollerin tepkimeleri aynı şartlarda gerçekleştirilmiş ve fenol bağlı organofosfazenler saf olarak elde edilmiştir.

Karboksilik asitten türetilen organofosfazenlerin saf olarak elde edebilmek için tepkimelerde HCl tutucu olarak Li_2CO_3, Na_2CO_3, Cs_2CO_3, $(C_2H_5)_3N$ ve piridin gibi bazların kullanılması denenmelidir. Ayrıca 1A grubu metallerin karbonatları

kullanıldığında tepkime ortamına 1A metal iyonunu tutması için taç eterleri ilave edilerek saf organofosfazen oluşması denenmelidir. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik

asitlerin tepkimeleri katı ve çözelti ortamında baz ilave etmeden gerçekleştirilmelidir. Ayrıca, hekzaklorosiklotrifosfazenin karboksilik asit tuzları ile tepkimeleri tekrar çalışılmalıdır.

KAYNAKLAR

ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorus-Nirtogen Compounds. Academic Press, London, 498p.

ALLEN, C. W., 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes, Coordination Chemistry Reviews, 130:137-173.

ALLEN, C. W., and MOELLER, T., 1968. Aryl-Sübstituted Phosphonitrilic Fluoorides. II. The Reaction of Aryllithium Reagents with Trimeric Phosphonitrilic Fluoride. Inorganic Chemisry, 7, 2177-2188.

ASLAN, F., OZTURK, A. I., and ARSLAN, M., 2003. The Reaction of N-Dichclorophosphoryl-P-Trichclorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents. Heteroatom Chemistry, 14(5):413-416.

ASLAN, F., DEMIRPENCE, Z., TATSIZ, R., et al., 2008. The Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Some New Cyclotriphosphazene Derivates Beari Schiff Bearing Base. ZAAC, 634(6-7), 1140-1144.

BEZMAN, I. I. and REED, W. R. 1960. Nitrile Formation by Reaction of Triphosphonitrilic Ckloride with Carboxylic Acid Salts, J. Am. Chem., 82, 2167-2168.

CARRIEDO, G.A., FERNANDEZCATUXO, L., ALONSO, F.J.G., 1996. On The Synthesis of Functionalized Cyclic and Polymeric Aryloxyphosphazenes From Phenols. J. Applied Polymer Science, 59, 1879-1885.

CAGLIOTI, L., POLONI, M. AND ROSINI, G., 1968. Phosphonitrilic Chloride as Activator of Carboxylic Acids. Formation of Amides and Hydrazide, 33(7), 2979-2981.

CIFT ICI, G.Y, SENKUYU, E., ACIK, E.T., et al., 2011. Structural Properties of New Spiro-1,3-propanediaminocyclotriphosphazene derivates, Polyhedron, 30, 13, 2227-2236.

COSUT, B., DURMUS, M., KILIC, A., et al., 2011. Synthesis, thermal and Photophysical Porperties of Phenoxy-substituted Dendirmeric Cyclic Phosphazenes. Inorg. Chimica Acta, 366(1), 161-172.

CIL, E., ARSLAN, M., 2009. Oxime-Phosphazenes Containing Dioxybiphenyl Groups. Inorg. Chimica Acta, 362(5), 1421-1427.

TUMER, Y., BATI, H., CALISKAN, N.,et al., 2008. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis(2-metoxy-4-formylphenoxy)cyclotriphosphazene. ZAAC, 634(3), 597-599.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Gaziantebin Nurdağı ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Gaziantep'de tamamladı. 2008 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2009 yılında Harran Üniversitesinde yüksek lisansa başladı.

ÖZET

Bu çalışmada, hekzaklorosiklotrifosfazen ile benzoik asit, ftalik asit, asetik asit, formik asit ve malonik asitle tepkimesi THF çözücüsünde oda sıcaklığında ve sıcakta K_2CO_3 kullanıldığı şartlarda gerçekleştirildi. Tepkimelerden organofosfazen bileşiğinin de olduğu yanlız suda çözünen beyaz bir katı karışım elde edildi. Karışımda organofosfazen yanında KCl, asitlerin potasyum tuzları ve $KHCO_3$ olduğu anlaşıldı. Fakat benzoik asidin tepkimesinde elde edilen karışımda $KHCO_3$ olmadığı ^{13}C NMR spektrumundan belirlendi.

Katı karışımdaki maddelerin yapıları IR, NMR(^{1}H, ^{13}C, ^{31}P) ve elementel analiz yöntemleri karakterize edildi. Bileşiklerin IR spektrumda fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N, P=N-N ve P-OOC bağlarına ait pikler sırasıyla 1240 cm^{-1}, 837 cm^{-1} ve 970 cm^{-1} de görüldü. Karakteristik olan C=O piki karbonil O ile fosfazen azotunun K^{+} ile koordine bağ oluşturdukları için 1700 ile 1600 cm^{-1} arasında geniş ve şiddetli olarak görüldü. Elde edilen bütün karışımların ^{31}P NMR spektrumlarında
-1,57 ile -1,64 ppm aralığında bir tekli pik görüldü. Karışımların ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarında fosfora bağlı grupların yapıya uygun karbon ve proton pikleri görülür iken, karboksilik asitlerin –OH ve $KHCO_3$ proton pikleri görülmedi. Spektroskopik analiz sonuçlarına göre fosfazen halkasına karboksilik asit gruplarının bağlandığı, fosfazen halkasının parçalanmadığı, KCl oluştuğu, asit tuzlarının oluştuğu ve benzoik asidin tepkimesi dışında $KHCO_3$ oluştuğu belirlendi.

SUMMARY

In this study, hexachlorocyclotriphosphazene was carried out the reactions with benzoic acid, phthalic acid, acetic acid, formic acid and malonic acid reaction in THF at room temperature in the presence of K_2CO_3. A white solid mixture in only water-soluble which containing organophosphazene was obtained in the reactions. All of the mixture proved to be organophosphazene, KCl, potassium salts of acids and $KHCO_3$. However, it is determined that $KHCO_3$ is not present the mixture obtained from the reaction of benzoic acid by ^{13}C NMR spectrum.

The structures in the mixture of substances were characterized by infrared, ^{1}H, ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy and elemental analysis. The characteristic P=N, P=N-N and P-OOC stretching bands for organophsopahzenes were observed at 1240 cm^{-1}, 837 cm^{-1} and 970 cm^{-1}, respectively. The characteristic peak of the C = O which formed carbonyl O with the phosphazene nitrogen coordinated to K + was showed between 1700 and 1600 cm-1 as a broad and intense. ^{31}P NMR spectra of all the mixtures obtained were seen in the range -1.64 to -1.57 ppm as a single peak.

While carboxylic acids -OH and $KHCO_3$ were no peaks of protons and carbon in the ^{1}H and ^{13}C NMR spectra of mixtures, carbons and protons peaks seen in the appropriate structure of groups attached to phosphorus. According to the spectroscopic analysis, it is concluded that phosphazene ring is connected to the carboxylic acid groups, phosphazene ring is broken down, KCl formed, acid salts formed, KHCO3 formed except for the reaction of benzoic acid