T. C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FORMİL TAŞIMAYAN FENOL VE TÜREVLERİNDEN OLUŞAN ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENİN YAPISINA ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN ^{31}P NMR SPEKTROSKOPİSİYLE BELİRLENMESİ

Gülsüm YILMAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2018

Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK danışmanlığında Gülsüm YILMAZ'ın hazırladığı "**Formil Taşımayan Fenol Ve Türevlerinden Oluşan Organosiklotrifosfazenin Yapısına Etki Eden Faktörlerin ^{31}P NMR Spektroskopisiyle Belirlenmesi**" konulu bu çalışma 02/03/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK …….…….

Üye :Doç. Dr. Adnan KURT ……..

Üye : Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK …….

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

Prof. Dr. Halil Murat ALĞIN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No:

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
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	2
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile primer aminlerin tepkimeleri ilgili çalışmalar	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM	6
3.1.Materyal	6
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler	6
3.1.2. Kullanılan cihazlar	6
3.2.Yöntem	6
3.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenolün baz varlığındaki tepkimesi	6
3.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1-naftolün baz varlığındaki tepkimesi	6
3.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-naftolün baz varlığındaki tepkimesi	7
3.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2,4,6-triklorofenolün baz varlığındaki tepkimesi	7
3.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2,4-dinitro-fenolün baz varlığındaki tepkimesi	7
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	9
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**)	9
4.2. Hekzaklorosiklotrifofazen ile fenolün tepkimesi	10
4.3. Hekzaklorosiklotrifofazen ile 1-naftolün tepkimesi	14
4.4. Hekzaklorosiklotrifofazen ile 2-naftolün tepkimesi	18
4.5. Hekzaklorosiklotrifofazen ile 2,4,6-triklorofenolün tepkimesi	22
4.6. Hekzaklorosiklotrifofazen ile 2,4-dinitrofenolün tepkimesi	25
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	30
KAYNAKLAR	32
ÖZGEÇMİŞ	33

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FORMİL TAŞIMAYAN FENOL VE TÜREVLERİNDEN OLUŞAN ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENİN YAPISINA ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN ^{31}P NMR SPEKTROSKOPİSİYLE BELİRLENMESİ

Gülsüm YILMAZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK
Yıl: 2018, Sayfa: 34

Bu çalışmada, hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenol ve bazı fenol türevlerinin tepkimelerinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısına çözücünün ve bazın etkisi incelendi. Tepkimelerde fenol türevleri olarak 1-naftol, 2-naftol, 2,4,6-triklorofenol ve 2,4-dinitro-fenol kullanıldı. Tepkimeler THF ve asetonitril çözücülerinde gerçekleştirildi. Baz olarak trietilamin ve K_2CO_3 kullanıldı. Tepkimelerin tamamı oda şartlarında 24 saatte gerçekleştirildi. Oluşan organosiklotrifosfazenlerin yapıları, karışımın ^{31}P NMR spektroskopisiyle yapılan analizden belirlendi. Bu tür tepkimelerde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısına fenol türevinin yapısının, çözücünün, bazın ve tepkime süresinin etki ettiği belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazen, siklotrifosfazen, organofosfazen, fenol

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION WITH ^{31}P NMR SPECTROSCOPY OF FACTORS AFFECTING ON THE STRUCTURE OF SYNTHESIZED ORGANOCYCLOTRIPHOSPHAZENE FROM PHENOL AND THEIR DERIVATIVES THAT DO NOT CONTAIN FORMYL GROUP

Gülsüm YILMAZ

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK
Year: 2018, Page: 34

In this study, the effect of solute and base on the structure of synthesized organocyclotriphosphazene derivatives in reactions of hexachlorocyclotriphosphazene and phenol and some phenol derivatives was investigated. 1-naphtol, 2-naphtol, 2,4.6-trichlorophenol and 2,4-dinitro-phenol were used as phenol derivatives in the reactions. The reactions were made in THF and acetonitril solvents. Triethylamine and K_2CO_3 were used as bases. All of the reactions were carried out for 24 hours in room conditions. The structure of the occurred organocyclotriphosphazene derivatives was determined from the analysis of the mixture by ^{31}P NMR spectroscopy. We determined that the structure of the phenol derivative, the solvent, the base and the reaction time are effective on the structure of the organocyclotriphosphazene formed in such reactions

KEY WORDS: Phosphazene, cyclotriphosphazenes, organophosphazene, phenol.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK'e ve bilgilerinden istifade ettiğim Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Fenolatlardan organofosfazen sentez tepkimesi…… 2
Şekil 2.2. Fenolllerden organofosfazen sentez tepkimesi..... 2
Şekil 2.3. Fenol ve difenollerden K_2CO_3 varlığında organofosfazen sentezi…….. 3
Şekil 2.4. Fenollerden Cs_2CO_3 varlığında organofosfazen sentezi……..…..……..…. 4
Şekil 2.5. Fenolattan organosiklotrifsofazen sentezi……..……..……..... 4
Şekil 2.6. Sodyum fenolattan organofosfazen sentezi……..……..... 5
Şekil 4.2. Bileşik **1**'in IR spektrumu……..……..... 9
Şekil 4.3. Bileşik **1**'in ^{31}P NMR spektrumu……..……..... 9
Şekil 4.4. Fenolün THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi……..……..... 11
Şekil 4.5. Fenolün K_2CO_3 varlığında THF çözücüündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum ……..……. 11
Şekil 4.6. Fenolün Asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi……..……. 12
Şekil 4.7. Fenolün K_2CO_3 varlığında asetonitril çözücüündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum ……...……...…...……. 12
Şekil 4.8. Fenolün THF çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi...……..……..... 12
Şekil 4.9. Fenolün trietilamin varlığında THF çözücüündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum……..…..……..... 13
Şekil 4.10. Fenolün Asetonitril çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi...…….. 13
Şekil 4.11. Fenolün trietilamin varlığında asetonitril çözücüündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum……...……..... 14
Şekil 4.12. 1-naftolün THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi……..……..... 15
Şekil 4.13. 1-naftolün K_2CO_3 varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum……..……...……...…..... 15
Şekil 4.14. 1-naftolün asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi...……..…… 16
Şekil 4.15. 1-naftolün THF çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi...…… 16
Şekil 4.16. 1-naftolün trietilamin varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum…...…… 16
Şekil 4.17. 1-naftolün asetonitril çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi……..… 17
Şekil 4.18. 2-naftolün THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi……. 17
Şekil 4.19. 2-naftolün K_2CO_3varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum……...……...……...… 18
Şekil 4.20. 3,4-dikloro-anilinin asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi..... 19
Şekil 4.21. 2-naftolün K_2CO_3 varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum……...……..... 19
Şekil 4.22. 2-naftolün THF çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi……..... 20
Şekil 4.23. 2-naftolün trietilamin varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum…..……...…... 20
Şekil 4.24. 2-naftolün asetonitril çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi…...…..... 20
Şekil 4.25. 2-naftolün trietilamin varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum……..……..……..... 21
Şekil 4.26. 2,4,6-trikloro-fenolün THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi…..... 21
Şekil 4.27. 2,4,6-trikloro-fenolün K_2CO_3 varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum..……...……..... 22
Şekil 4.28. 2,4,6-trikloro-fenolün asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi.. 23
Şekil 4.29. 2,4,6-trikloro-fenolün K_2CO_3 varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum……..……..... 23
Şekil 4.30. 2,4,6-trikloro-fenolün THF çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi…. 24
Şekil 4.31. 2,4,6-trikloro-fenolün trietilamin varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum…..……...…..……..... 24
Şekil 4.32. 2,4,6-trikloro-fenolün asetonitril çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi…….. 24
Şekil 4.33. 2,4,6-trikloro-fenolün trietilamin varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrumu……..……..……..…… 25
Şekil 4.34. 2,4-dinitro-fenolün THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi……... 26

Şekil 4.35. 2,4-dinitro-fenolün K_2CO_3 varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum……..…….... 26
Şekil 4.36. 2,4-dinitro-fenolün asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi..... 27
Şekil 4.37. 2,4-dinitro-fenolün K_2CO_3 varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum.……..……..…….…..... 27
Şekil 4.38. 2,4-dinitro-fenolün THF çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi……. 28
Şekil 4.39. 2,4-dinitro-fenolün trietilamin varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum……..…….…..…..... 28
Şekil 4.40. 2,4-dinitro-fenolün asetonitril çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi. 29
Şekil 4.41. 2,4-dinitro-fenolün trietilamin varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum……..……..…….…..... 29

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. Organosiklotrifsofazene bağlanan fenolün sayısı ve ^{31}P NMR değerleri…….	11
Çizelge 4.2. 1-naftolün oluşan organosiklotrifsofazenlerin yapısı ve ^{31}P NMR değerleri……	15
Çizelge 4.3. 2-naftolden oluşan organosiklotrifsofazenlerin yapısı ve ^{31}P NMR değerleri…..	19
Çizelge 4.4. 2,4,6-trikloro-fenolden oluşan organosiklotrifsofazenlerin yapısı ve ^{31}P NMR değerleri…….	23
Çizelge 4.1. 2,4-dinitro-fenolden oluşan organosiklotrifsofazenlerin yapısı ve ^{31}P NMR değerleri…….	26
Çizelge 5.1. Tepkimelerde oluşan organosiklotrifosfazenlere bağlı organik grup sayısı…….	30

SİMGELER DİZİNİ

g	gram
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
mL.	Mililitre

1. GİRİŞ

Halofosfazenler ile nükleofilik özellik gösteren organik bileşiklerin tepkimelerinde yer değiştirme tepkimesi gerçekleşmekte ve çok sayıda organofosfazenler oluşturulmuştur. Organofosfazenlerin oluşturulduğu organik nükleofiller alkol, fenol, amin, tiyol, Grignard ve organolityum bileşikleridir.

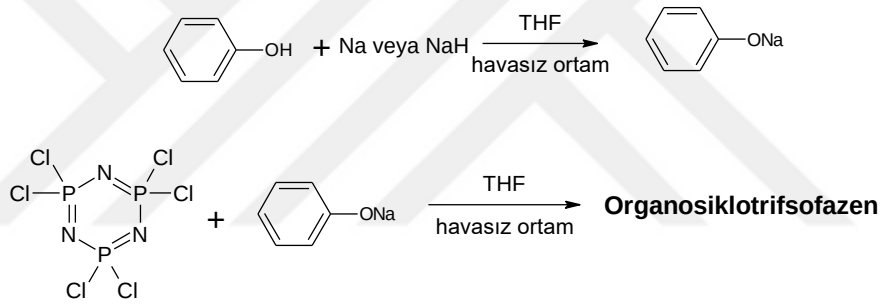
Halofosfazenler ile en fazla çalışma yapılan organik nükleofillerden biri olan fenol ve türevlerinin tepkimeleri için iki farklı metot bilinmektedir. Bu iki metotla da yüksek verimde organofosfazenler elde etmek mümkündür. Fakat, fenol ve türevlerin soyum tuzlarının tepkimeleri iki tepkimede ve havasız ortamda gerçekleştirmek gerekmektedir. Diğer metot ise fenol ve türevlerinin baz varlığındaki tepkimesinden ibarettir. Bu tepkime metodu tek bir tepkimede gerçekleşmekte ve havasız ortama gerek yoktur. Literatürdeki çalışmalarda her iki metot da kullanılmaktadır. Son yıllardaki çalışmalarda baz varlığındaki yöntem tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalarda fenol ve türevlerinin tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazenin yapısına bazın ve çözücünün etkisini aynı çalışmada inceleyen bir çalışma mevcut değildir.

Bu çalışmada, hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenol, 1-naftol, 2-naftol, 2,4,6-trikloro-fenol ve 2,4-dinitro-fenolün tepkimeleri oda şartlarında THF ve asetonitril çözücülerinde K_2CO_3 ve trietilamin bazların varlığında ayrı ayrı gerçekleştirildi. Tepkimelerin tamamında yer değiştirme tepkimesi neticesinde organosiklotrifosfazen oluştuğu ^{31}P NMR spektroskopisiyle belirlendi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

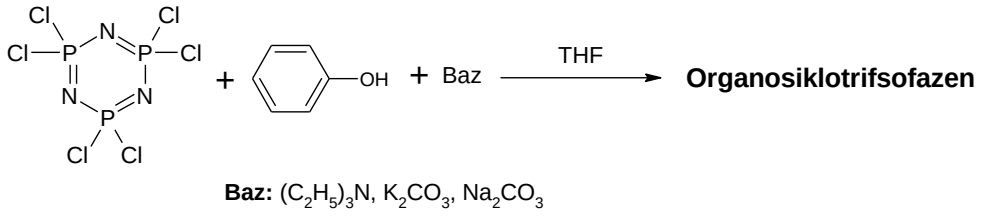
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenol ve türevlerinin tepkimelerinden organosiklotrifosfazen için iki metot kullanılmaktadır. Bu iki metot da kullanılarak organosiklotrifsofazen oluşturulmaktadır. Bu metotlar:

1. **Metot:** Halofsofazen ile fenol veya fenol türevlerinin sodyum tuzlarının tepkimesidir. Bu metot da önce fenol ve türevlerinin sodyum tuzlarının hazırlanması gerekmektedir. Bunun için fenol veya fenol türevleri ile metalik sodyum veya NaH havasız ortamındaki tepkimesi gerçekleştirilmesi gerekir. Daha sonra bu tuzla halofosfazenin tepkimesi gerçekleştirilir.



Şekil 2.1. Fenolatlardan organofsofazen sentez tepkimesi

2. Metot: Halofosfazen ile fenol veya fenol türevlerinin baz varlığındaki tepkimesidir. Bu metotda tek bir tepkime vardır. Bu metot için havasız ortam şart değildir. Baz olarak trietilamin, K_2CO_3 veya Na_2CO_3 kullanılmaktadır.

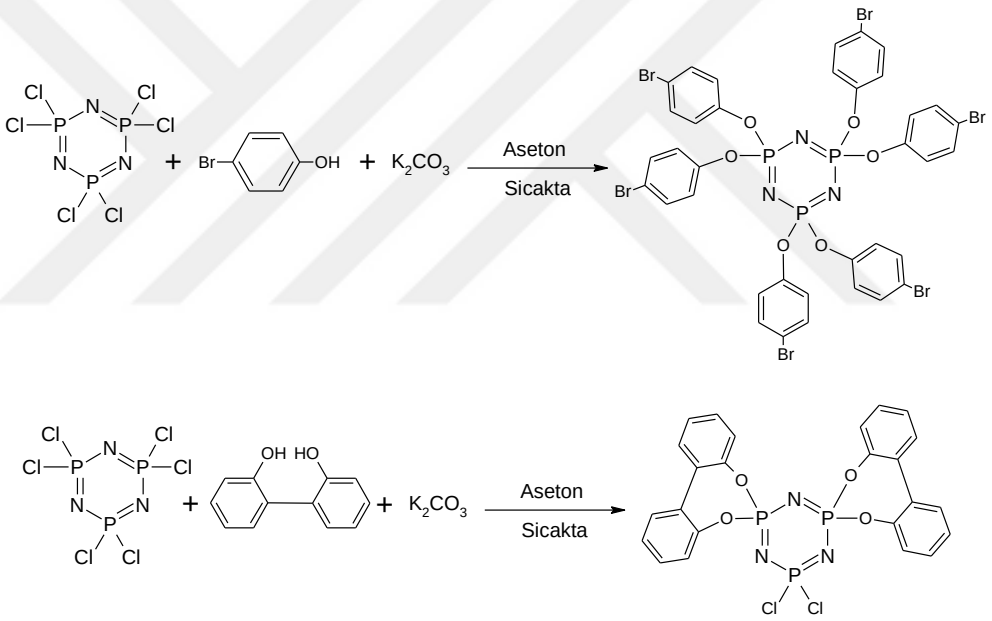


Şekil 2.2. Fenolllerden organofsofazen sentez tepkimesi

Metotlar için gösterilen tepkime denklemlerinden de anlaşıldığı gibi ikinci metot daha koyla bir metottur. Son yıllarda özellikle formil taşıyan fenollerin tepkimelerinden organofosfazen sentezi için ikinci metot tercih edilmektedir.

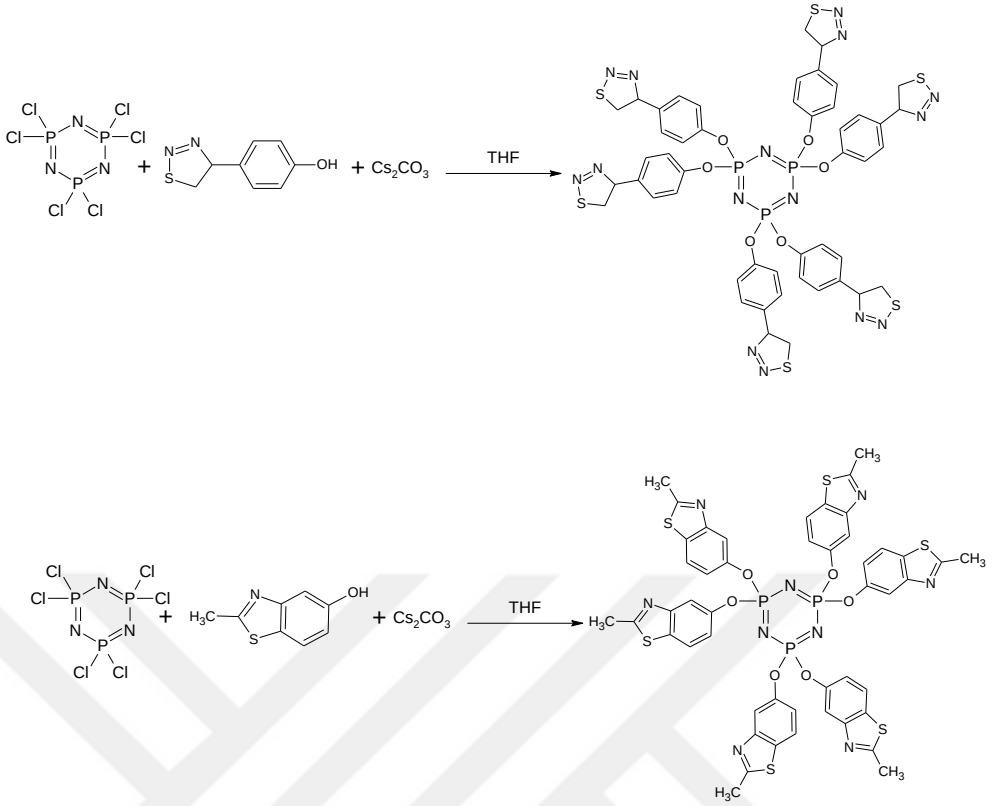
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenol veya fenol türevlerinin tepkimeleri ilgili çalışmalar

Januszewski ve arkadaşlarının 2017 yılındaki bir çalışmasında, hekzaklorosiklotrifosfazen ve 4-bromo-fenol ve 2,2'-bifenol tepkimesini K_2CO_3 varlığındaki tepkimeden tam ve kısmen substiteü organosiklotrifosfazen elde etmişlerdir (Januszewski ve ark., 2017).



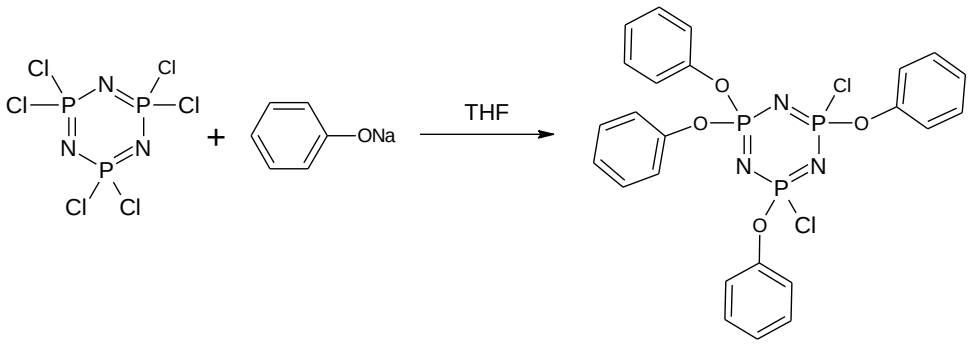
Şekil 2.3. Fenol ve difenollerden K_2CO_3 varlığında organofosfazen sentezi

Eçik ve arkadaşları 2017 yılındaki çalışmalarında, hekzaklorosiklotrifosfazen ile 3-(1,2,3-tidiazol-4-il)fenol ve 5-hidroksi-2-metilbenzotiazolün tepkimesi Cs_2CO_3 kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmadan tam substitüe organosiklotrifosfazenler elde etmişlerdir.



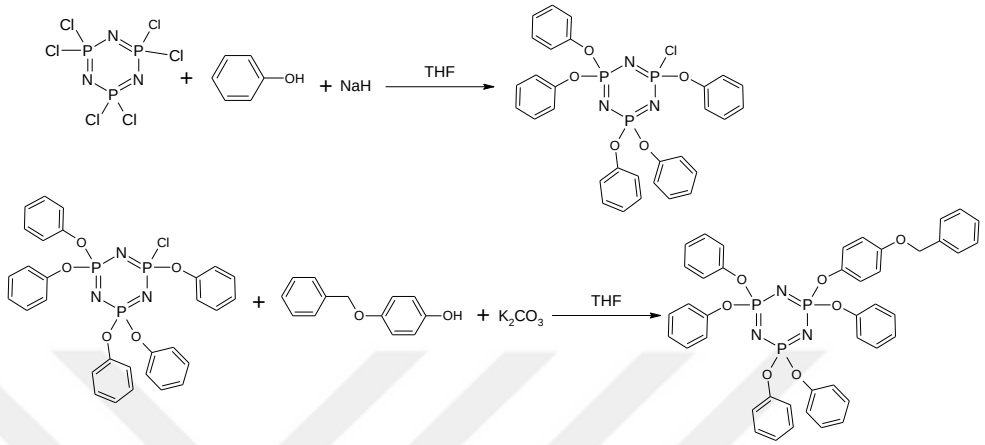
Şekil 2.4. Fenollerden Cs_2CO_3 varlığında organofosfazen sentezi

Yeşilot ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptığı çalışmada, hekzaklorosiklotrifosfazen ile sodyum fenolat ile tepkimesinden tetra substtitüe organosiklotrifosfazen oluştuğu belirlenmiştir (Yeşilot ve ark., 2011)



Şekil 2.5. Fenolattan organosiklotrifsofazen sentezi

Çoşut ve arkadaşlarının 2009 yılındaki çalışmasında, hekzaklorosiklotrifosfazen ile sodyum fenolat ve fenol türevinin K_2CO_3 varlığındaki tepkimelerinden organosiklotrifosfazenler elde etmişlerdir (Çoşut ve ark., 2009).



Şekil 2.6. Sodyum fenolattan organofosfazen sentezi

Literatürdeki diğer çalışmalarda da yukarıda verilen çalışmalardaki yöntemler kullanmışlardır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Tepkimede çözcü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) ve asetonitril çözücüleri alındığı gibi kullanıldı. Fenoksi substitüe organosiklotrifosfazen sentezinde kullanılan hekzaklorosiklotrifosfazen $(NPCl_2)_3$ (Aldrich, %99), K_2CO_3(Merck), trietilamin, fenol, 1-naftol, 2-naftol, 2,4,6-triklorofenol ve 2,4-dinitrofenol satın alındı ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Tepkimelerin tamamı oda şartlarında gerçekleştirildi. Bu çalışmada argon veya azot atmosferi kullanılmadı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için kullanılan ^{31}P NMR spektrumları için Agilent NMR-400 spektrometresi kullanıldı.

3.2.Yöntem

3.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenolün baz varlığındaki tepkimesi

100 ml tepkime tek boyunlu balonundaki hezaklorosiklotrifosfazen (0,25 g; 0,72 mmol) ve baz (1,2 mL trietilamin veya 1,19 g K_2CO_3, 8,63 mmol) çözücüdeki (THF ve asetonitril) (40 mL) karışımına fenol (0,812 g, 8,63 mmol) ilave edildi. Tepkime 1 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve çözeltinin çözücüsü düşük basınçta dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışımındaki organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için karışımın ^{31}P NMR analizi yapıldı.

3.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1-naftolün baz varlığındaki tepkimesi

100 ml tepkime tek boyunlu balonundaki hezaklorosiklotrifosfazen (0,25 g; 0,72 mmol) ve baz (1,2 mL trietilamin veya 1,19 g K_2CO_3, 8,63 mmol) çözücüdeki (THF ve asetonitril) (40 mL) karışımına 1-naftol (1,244g, 8,63 mmol) ilave edildi. Tepkime 1 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve çözeltinin çözücüsü düşük basınçta dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışımındaki organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için karışımın ^{31}P NMR analizi yapıldı.

3.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-naftolün baz varlığındaki tepkimesi

100 ml tepkime tek boyunlu balonundaki hezaklorosiklotrifosfazen (0,25 g; 0,72 mmol) ve baz (1,2 mL trietilamin veya 1,19 g K_2CO_3, 8,63 mmol) çözücüdeki (THF ve asetonitril) (40 mL) karışımına 2-naftol (1,244g, 8,63 mmol) ilave edildi. Tepkime 1 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve çözeltinin çözücüsü düşük basınçta dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışımındaki organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için karışımın ^{31}P NMR analizi yapıldı.

3.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2,4,6-trikloro-fenol baz varlığındaki tepkimesi

100 ml tepkime tek boyunlu balonundaki hezaklorosiklotrifosfazen (0,25 g; 0,72 mmol) ve baz (1,2 mL trietilamin veya 1,19 g K_2CO_3, 8,63 mmol) çözücüdeki (THF ve asetonitril) (40 mL) karışımına 2,4,6-trikloro-fenol (1,710 g, 8,63 mmol) ilave edildi. Tepkime 1 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve çözeltinin çözücüsü düşük basınçta dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışımındaki organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için karışımın ^{31}P NMR analizi yapıldı.

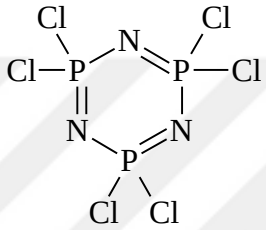
3.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2,4-dinitro-fenolün baz varlığındaki tepkimesi

100 ml tepkime tek boyunlu balonundaki hezaklorosiklotrifosfazen (0,25 g; 0,72 mmol) ve baz (1,2 mL trietilamin veya 1,19 g K_2CO_3, 8,63 mmol) çözücüdeki (THF ve asetonitril) (40 mL) karışımına 2,4-dinitro-fenol (1,589 g, 8,63 mmol) ilave edildi. Tepkime 1 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve çözeltinin çözücüsü düşük basınçta dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışımındaki organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için karışımın ^{31}P NMR analizi yapıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

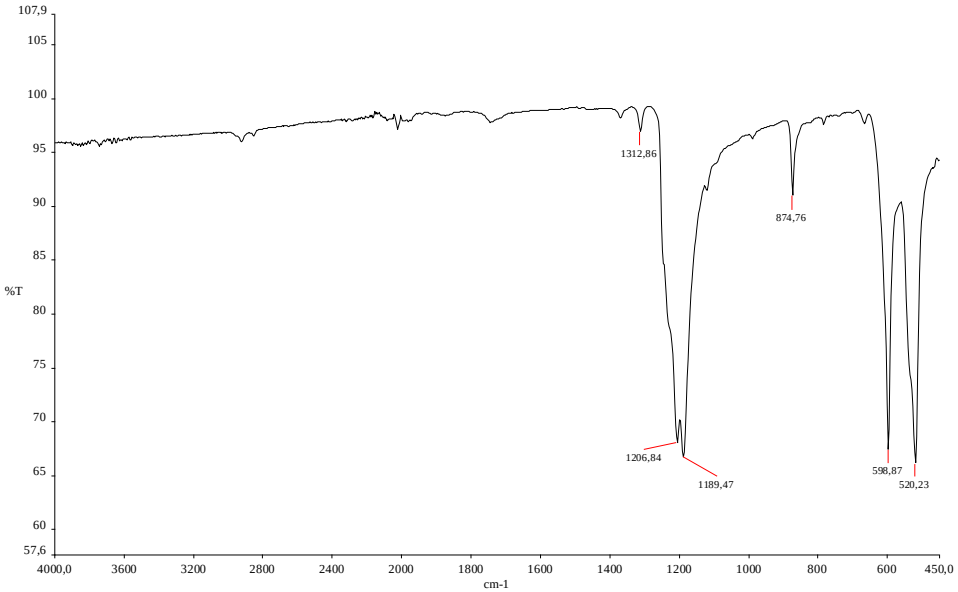
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)

Halkalı bir fosfazen olan hekzaklorosiklotrifosfazen $(NPCl_2)_3$ **(1)** oda şartlarında kararlı ve beyaz bir katı bileşiktir. Hazır olarak satın alınan bileşik **1**'in IR ve ^{31}P-NMR spektrumları Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'de görülmektedir. Spektrumlardan hazır alınan bileşik **1**'in saf olduğu anlaşıldı.

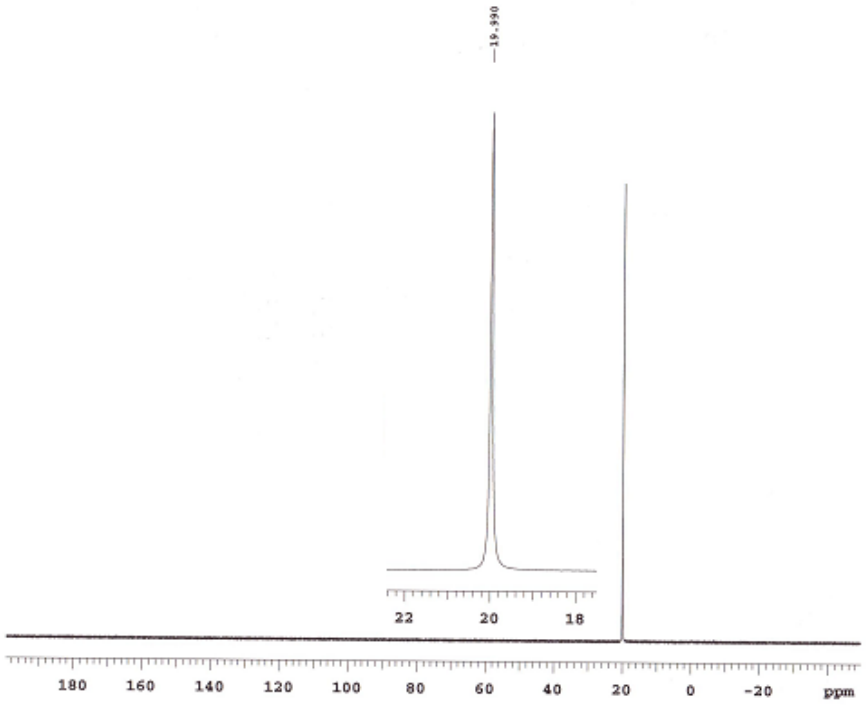


1

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



Şekil 4.2. **1** bileşiğinin IR spektrumu



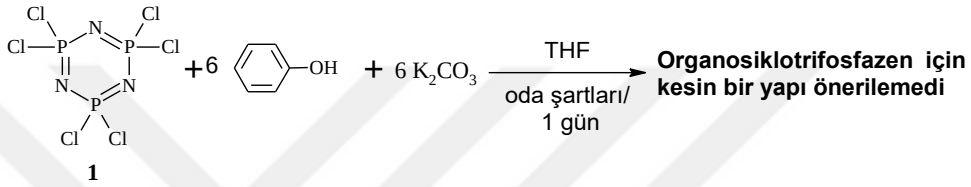
Şekil 4.3. **1** bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

4.2. Hekzaklorosiklotrifofazen ile fenolün tepkimesi

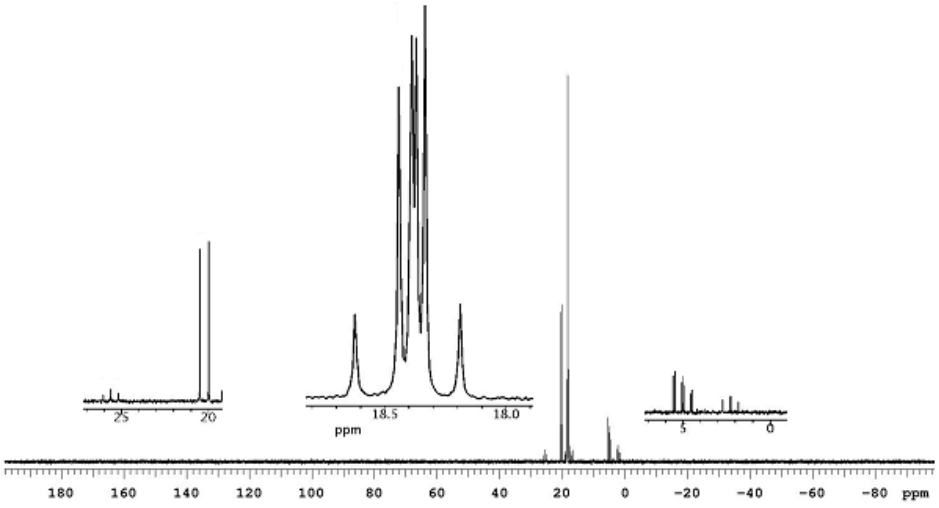
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenolün tepkimesinden oluşacak olan organosiklotrifosfazenin yapısına çözücünün ve kullanılan bazın etkisini belirlemek için tepkime THF ve asetonitril çözücülerinde trietilamin ve K_2CO_3 bazları varlığında ayrı ayrı oda şartlarında gerçekleştirildi. Tepkime 1 gün oda devam ettirildi. Bu süre sonunda süzülerek elde edilen çözeltinin çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için karışımın ^{31}P NMR analizi gerçekleştirildi. Elde edilen spektrumdaki pikler ve şekillerinden organosiklotrifosfazenin yapısı belirlendi. Yapısı kesinleştirilen organosiklotrifosfazenlerin yapısında bağlanan fenolün sayısı ve ^{31}P NMR spektrum değerleri Çizelge 4.1'de verildi.

Çizelge 4.1. Organosiklotrifsofazene bağlanan fenolün sayısı ve ^{31}P NMR değerleri

Kullanılan Baz	Kullanılan Çözücü	Organosiklotrifosfazenlere Bağlı Organik Grubun Sayısı Ve ^{31}P NMR Spektrum Değerleri						
		1	2 (gem-)	2 (nonge m-)	3	4	5	6
K_2CO_3	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
	Asetonitril					22,0 (üçlü) 6,80 (ikili)		8,78 (tekli)
$(C_2H_5)_3N$	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
	Asetonitril	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						



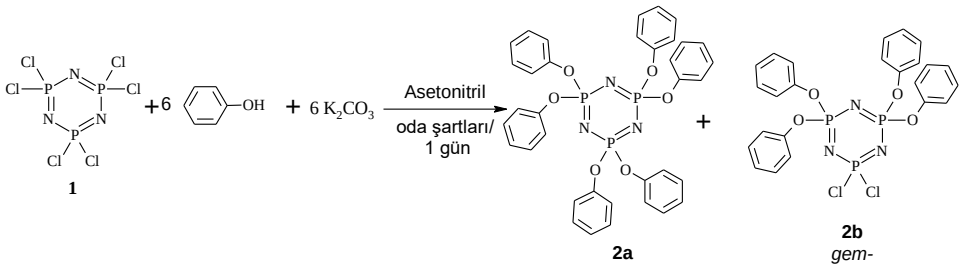
Şekil 4.4. Fenolün THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi



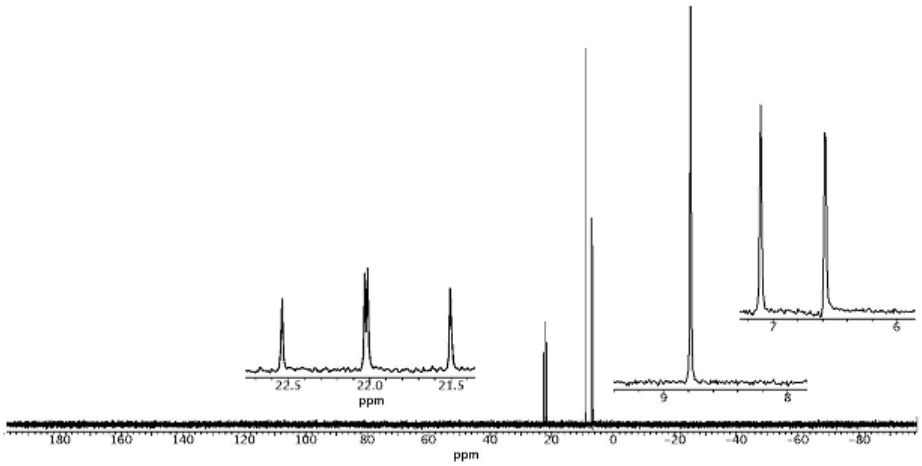
Şekil 4.5. $N_3P_3Cl_6$ ile fenolün K_2CO_3 varlığında THF çözücüündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.1'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.5 deki ^{31}P NMR spektrumunda 20,20 ppm de ikili ve 18,38 ppm de dörtlü pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden $N_3P_3Cl_6$ ile fenolün K_2CO_3 varlığında THF çözücündeki tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazen için kesin bir yapı

öneremdik. Bu organosiklotrifosfazenin kesin yapsını belirlemek için önce saflaştırma işleminin yapılması gerekmektedir.

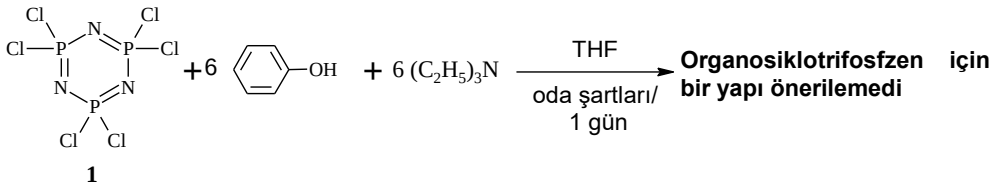


Şekil 4.6. Fenolün asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi

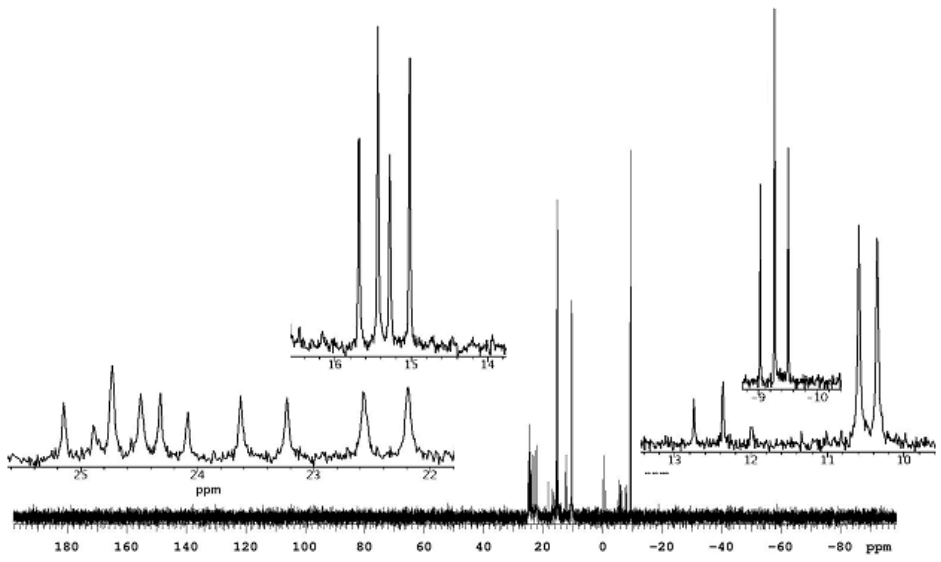


Şekil 4.7. $N_3P_3Cl_6$ ile fenolün K_2CO_3 varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.6'daki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.7 deki ^{31}P NMR spektrumunda 22,00 ppm de üçlü, 8,78 ppm de tekli ve 6,80 ppm de ikili pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden $N_3P_3Cl_6$ ile fenolün K_2CO_3 varlığında asetonitril çözücündeki tepkimesinden iki farklı yapıda organosiklotrifsofazen oluştuğu analaşıldı. Bunlar geminal tetrasubstiteü olan 2,2,4,4-tetrafenoksi-6,6-diklorosiklotrifsofazen (**2a**) ve hekzasubstiteü olan hekza(fenoksi)siklotrifosfazen (**2b**) dir.

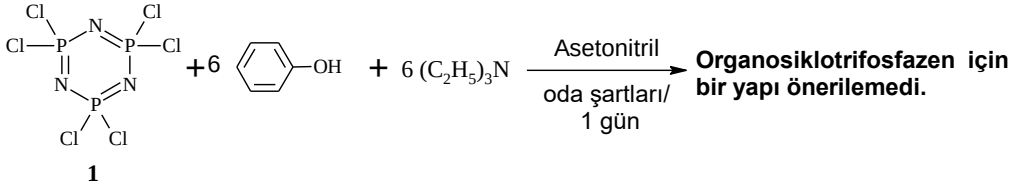


Şekil 4.8. Fenolün THF çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi

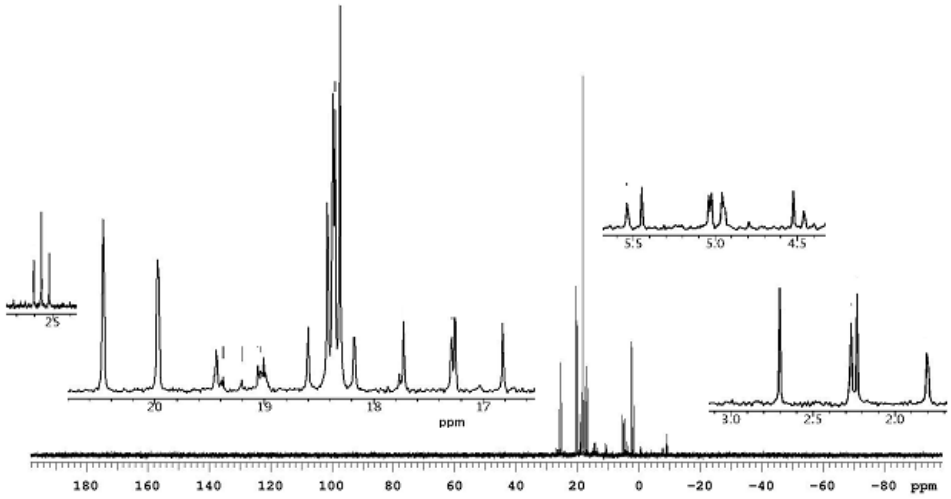


Şekil 4.9. $N_3P_3Cl_6$ ile fenolün trietilamin varlığında THF çözücüündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.8'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.9'daki ^{31}P NMR spektrumunda 25 ile 22 ppm arsında zayıf ikili ve üçlü çok sayıda pikler, 16 ile 15 arasında iki ikili pikler, 10,50 ppm de ikili pik ve -9,40 ppm de üçlü pik görülmektedir. Bu spektrumdan tepkimede oluşan organosiklotrifosfazenlerin yapıları belirlenemedi. Yapıları belirlemek için karışımın saflaştırılması gerekmektedir.



Şekil 4.10. Fenolün asetonitril çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi



Şekil 4.11. $N_3P_3Cl_6$ ile fenolün trietilamin varlığında asetonitril çözücüündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

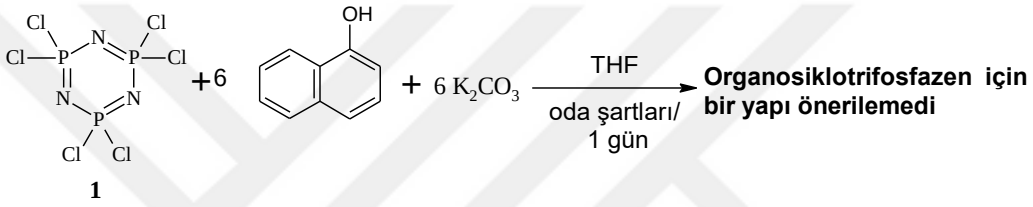
Şekil 4.10'daki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.11'deki ^{31}P NMR spektrumunda ikili ve üçlü çok sayıda pikler görülmektedir. Bu spektrumdan tepkimede oluşan organosiklotrifosfazenler için kesin bir yapı belirlenemedi. Yapısıları belirlemek için karışımın saflaştırılması gerekmektedir.

4.3. Hekzaklorosiklotrifofazen ile 1-naftolün tepkimesi

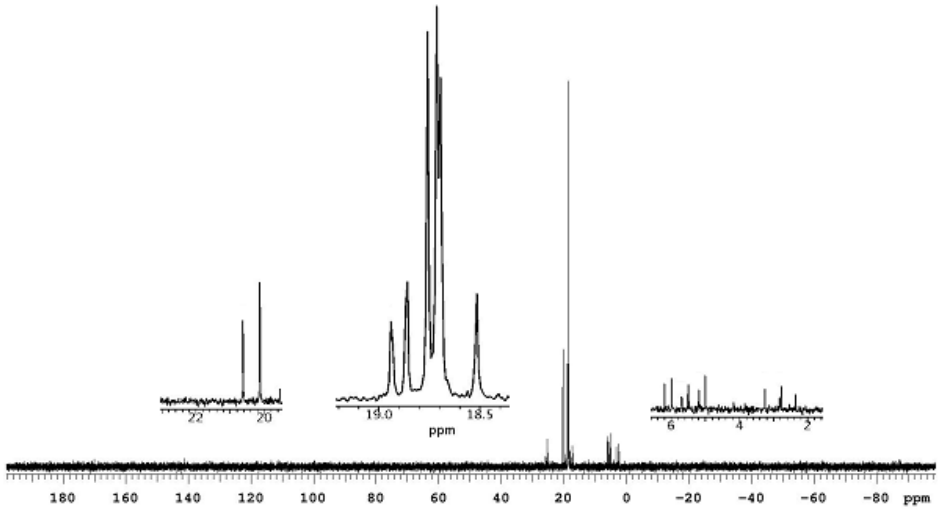
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1-naftolün tepkimesinden oluşan organosiklotrifsofazenlerin yapısına çözücünün ve bazın etkisini belirlemek için tepkime THF ve asetonitril çözücülerinde trietilamin ve K_2CO_3 bazları varlığında ayrı ayrı oda şartlarında gerçekleştirildi. Tepkime 1 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda süzülerek elde edilen çözeltinin çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için karışımın ^{31}P NMR analizi gerçekleştirildi. Organosiklotrifosfazene bağlanan 1-naftolün sayısı ve ^{31}P NMR spektrum değerleri Çizelge 4.2'de verildi.

Çizelge 4.2. 1-naftolün oluşan organosiklotrifsofazenlerin yapısı ve ^{31}P NMR değerleri

Kullanılan Baz	Kullanılan Çözücü	Organosiklotrifosfazenlere Bağlı Organik Grubun Sayısı Ve ^{31}P NMR Spektrum Değerleri						
		1	2	2 *gem-*	3	4	5	6
K_2CO_3	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
	Asetonitril					22,00 (üçlü) 7,30 (ikili)		9,33 (tekli)
$(C_2H_5)_3N$	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
	Asetonitril	-		20,20 (ikili) 5-4 (çoklu)				-



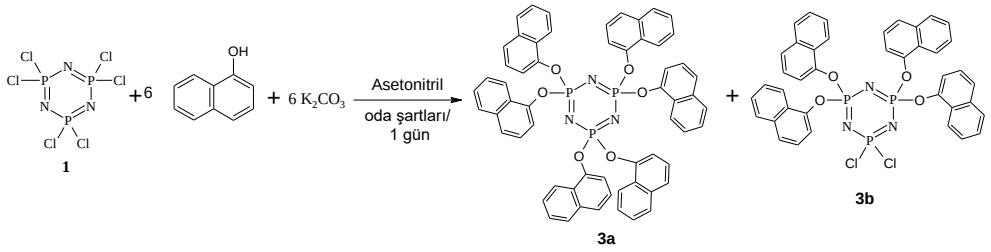
Şekil 4.12. 1-naftolün THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi



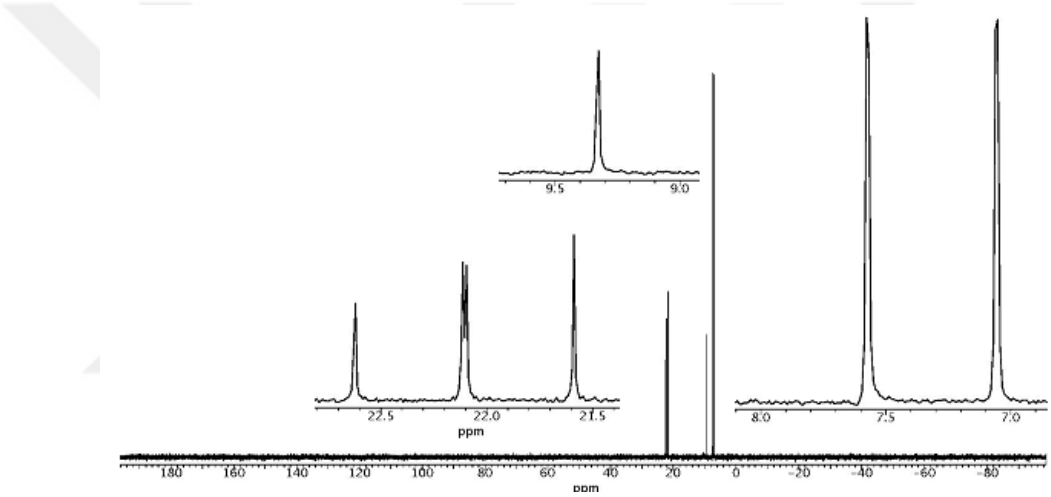
Şekil 4.13. $N_3P_3Cl_6$ ile 1-naftolün K_2CO_3 varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.12'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.13 deki ^{31}P NMR spektrumunda 20,40 ppm de ikili ve 19 ile 18,5 ppm arasında çok sayıda pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden tepkimede oluşan

organosiklotrifosfazen için kesin bir yapı önerilemedi. Yapısıları belirlemek için karışımın saflaştırılması gerekmektedir.

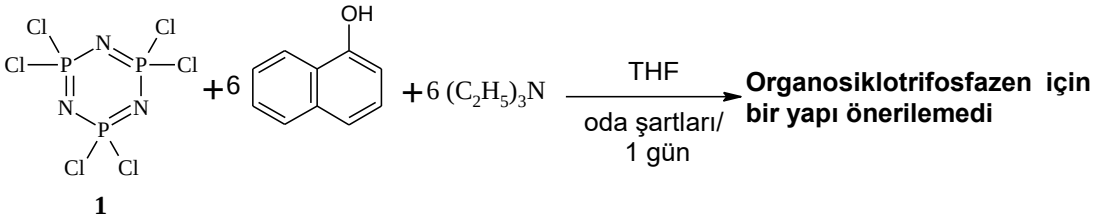


Şekil 4.14. 1-naftolün asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi



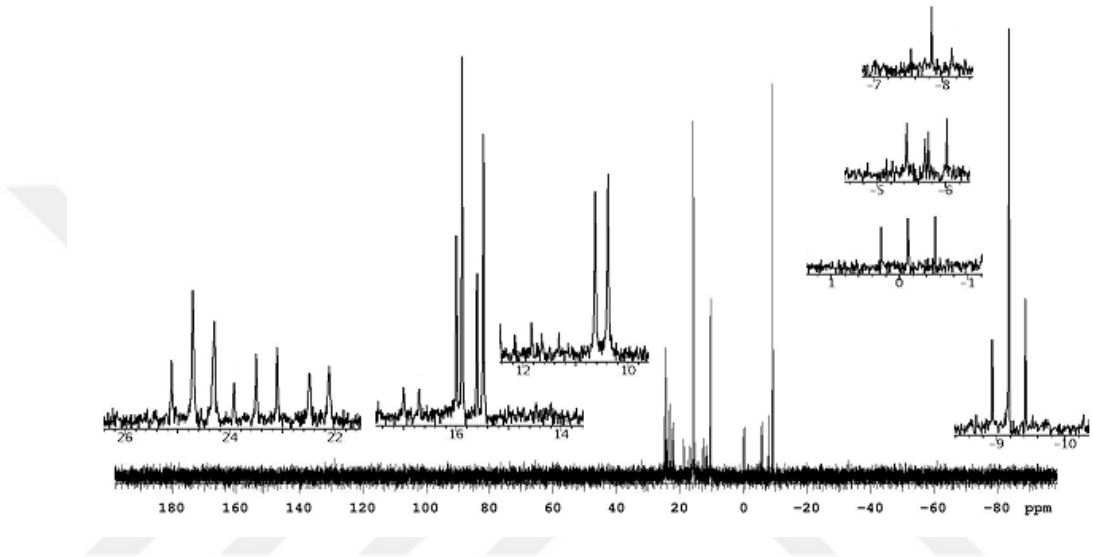
Şekil 4.15. $N_3P_3Cl_6$ ile 1-naftolün K_2CO_3 varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.14 deki ^{31}P NMR spektrumunda 21,88 ppm de zayıf üçlü pik, 8,96 ppm de zayıf tekli pik ve 7,00 ppm de şiddetli ikili pik görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden $N_3P_3Cl_6$ ile 1-naftolün K_2CO_3 varlığında THF çözücündeki tepkimeden en fazla geminal tetrasubstiteü olan 2,2,4,4-tetr-1-naftoksi-6,6-diklorosiklotrifosfazen(**3b**) ve hekzasubstitüe olan hekza(1-naftoksi)siklotrifosfazen(**3a**) oluştuğu anlaşıldı.



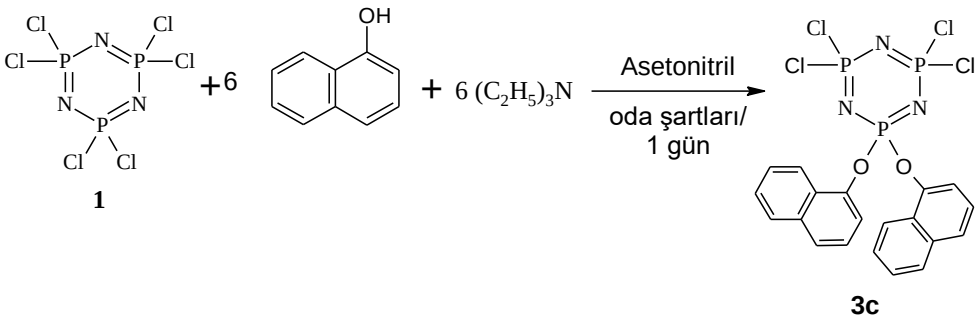
1

Şekil 4.16. 1-naftolün THF çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi



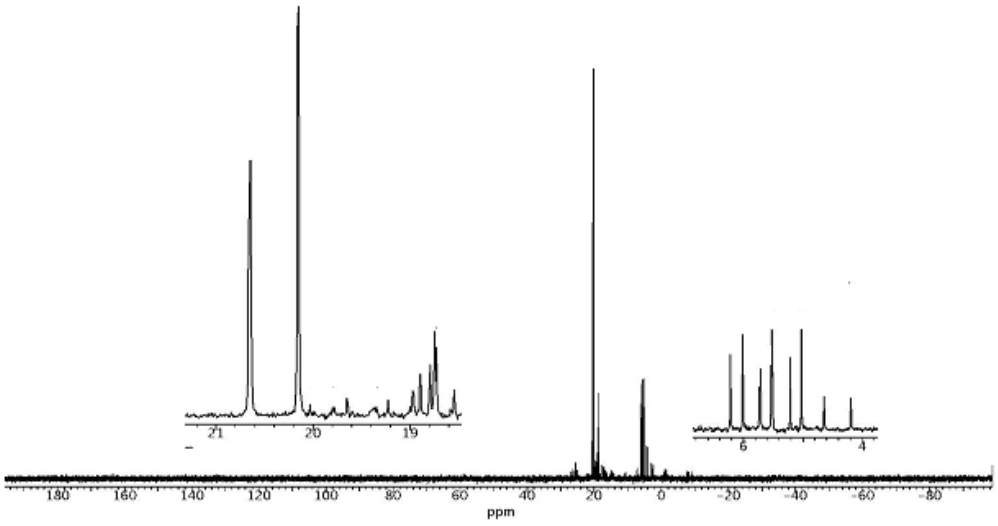
Şekil 4.17. $N_3P_3Cl_6$ ile 1-naftolün trietilamin varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.15'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.16'daki ^{31}P NMR spektrumunda çok sayıda ikili ve üçlü pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden tepkimede oluşan organosiklotrifosfazen için kesin bir yapı önerilemedi. Yapısıları belirlemek için karışımın saflaştırılması gerekmektedir.



1 **3c**

Şekil 4.18. Asetonitril çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi



Şekil 4.19. $N_3P_3Cl_6$ ile 1-naftolün trietilamin varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

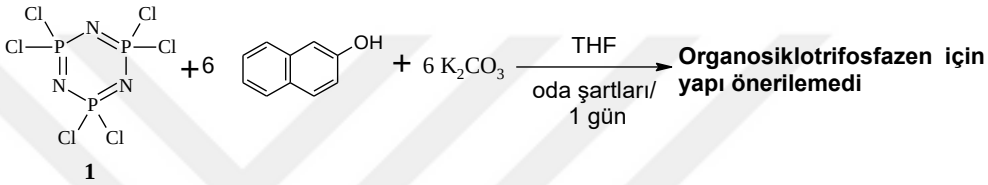
Şekil 4.17'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.18 deki ^{31}P NMR spektrumunda 20,20 ppm de ikili ve 5,9 ile 4,5 ppm arasında çoklu pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden $N_3P_3Cl_6$ ile 1-naftolün trietilamin varlığında asetonitril çözücündeki tepkimeden en fazla geminal disubstitüe olan 2,2-di-1-naftoksi-4,4,6,6-teterаklorosiklotrifosfazen(**3c**) oluştuğu anlaşıldı.

4.4. Hekzaklorosiklotrifofazen ile 2-naftolün tepkimesi

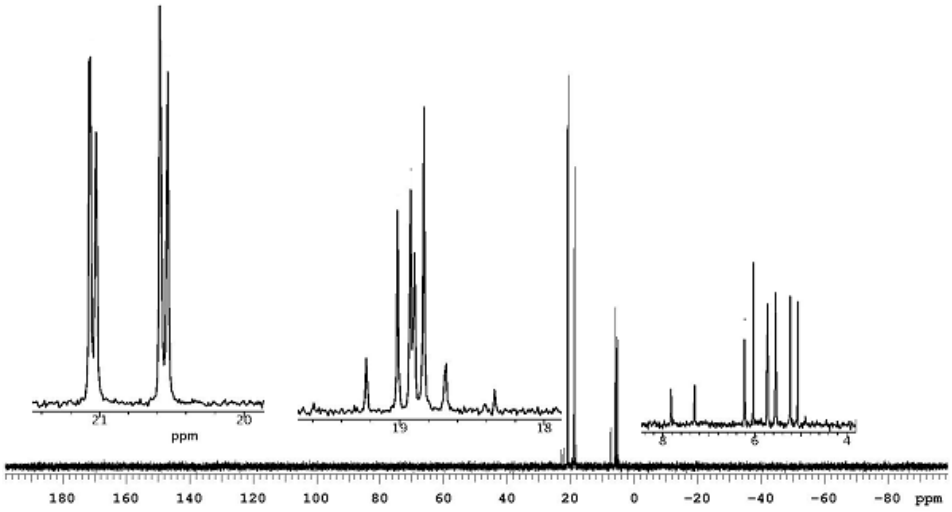
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-naftolün tepkimesinden oluşan organosiklotrifsofazenin yapısına çözücünün ve bazın etksini belirlemek için tepkime THF ve asetonitril çözücülerinde trietilamin ve K_2CO_3 bazları varlığında ayrı ayrı da şartlarında gerçekleştirildi. Tepkime 1 gün oda şartlarında manyetik karıştırıcıyla karıştırarak devam ettirildi. Bu süre sonunda süzülerek elde edilen çözeltinin çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için karışımın ^{31}P NMR analizi gerçekleştirildi. Elde edilen spektrumdaki pikler ve şekillerinden organosiklotrifosfazenin yapısı belirlendi. Organosiklotrifosfazenin yapısı ve ^{31}P NMR spektrum değerleri Çizelge 4.3'de verildi.

Çizelge 4.3. 2-naftolden oluşan organosiklotrifsofazenlerin yapısı ve ^{31}P NMR değerleri

Kullanılan Baz	Kullanılan Çözücü	Organosiklotrifosfazenlere Bağlı Organik Grubun Sayısı Ve ^{31}P NMR Spektrum Değerleri						
		1	2	2 *gem-*	3	4	5	6
K_2CO_3	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
	Asetonitril					22,60 (üçlü) 7,40 (ikili)		9,53 (tekli)
$(C_2H_5)_3N$	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
	Asetonitril	-		21,00 (ikili) 6-4 (çoklu pik)				-



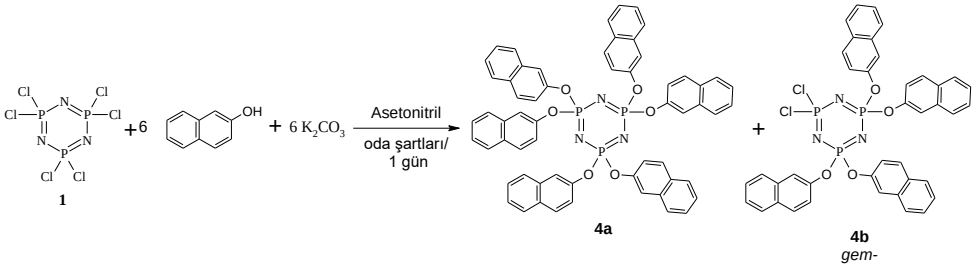
Şekil 4.20. 2-naftolün THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi



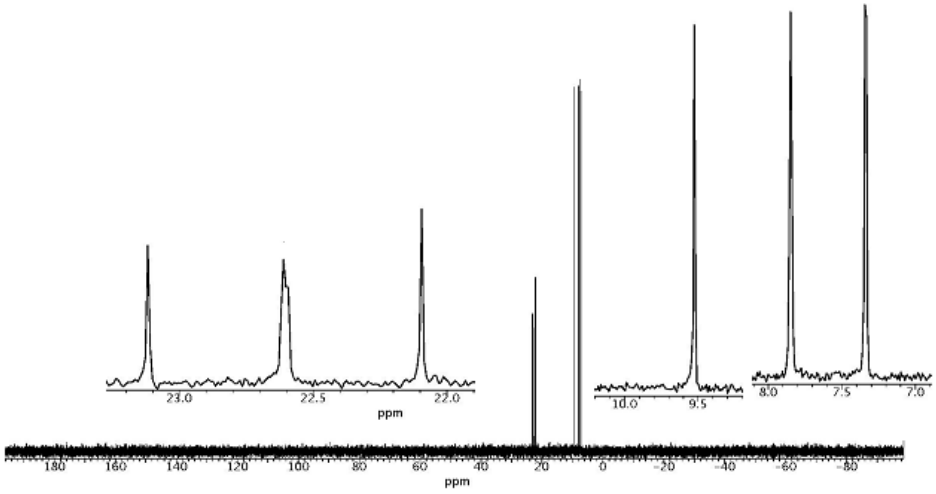
Şekil 4.21. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-naftolün K_2CO_3varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.18'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.19'daki ^{31}P NMR spektrumunda çok sayıda ikili ve üçlü pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler

ve şekillerinden tepkimede oluşan organosiklotrifosfazen için kesin bir yapı önerilemedi. Yapıları belirlemek için karışımın saflaştırılması gerekmektedir.

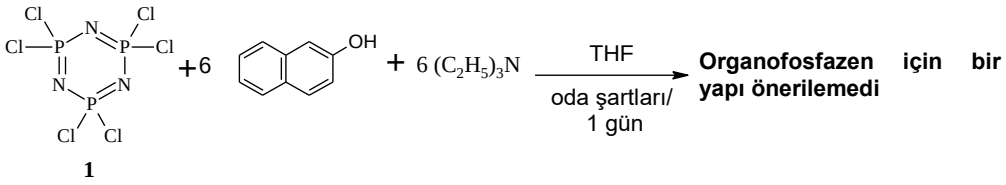


Şekil 4.22. 2-naftolün asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi

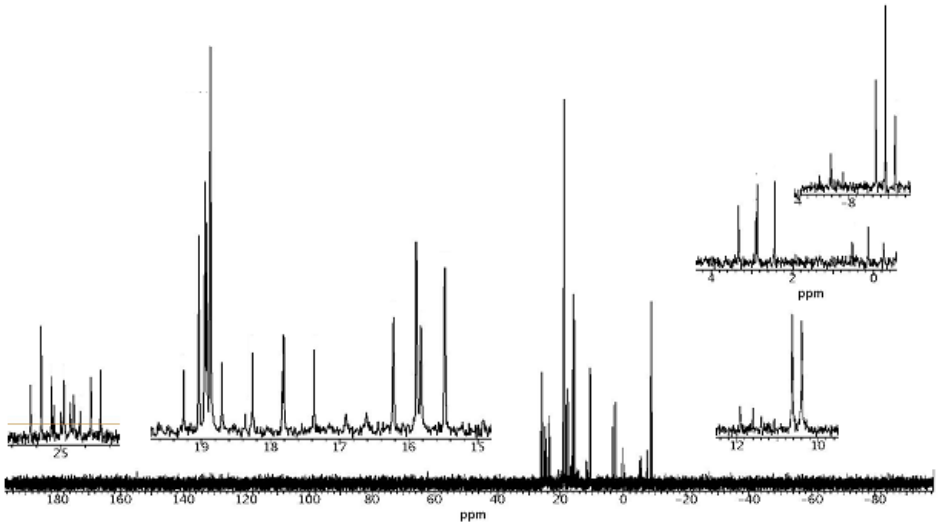


Şekil 4.23. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-naftolün K_2CO_3 varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.20'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.21'deki ^{31}P NMR spektrumunda 22,60 ppm de üçlü, 9,53 ppm de tekli ve 7,40 ppm de ikili pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden tepkimede oluşan iki farklı yapıda organosiklotrifosfazen oluştuğu anlaşılmaktadır. Bunlar hekza(2-naftoksi)siklotrifosfazen ve *gem*-2,2,4,4-tetra(2-naftoksi)-6,6-diklorosiklotrifsofazen dir.

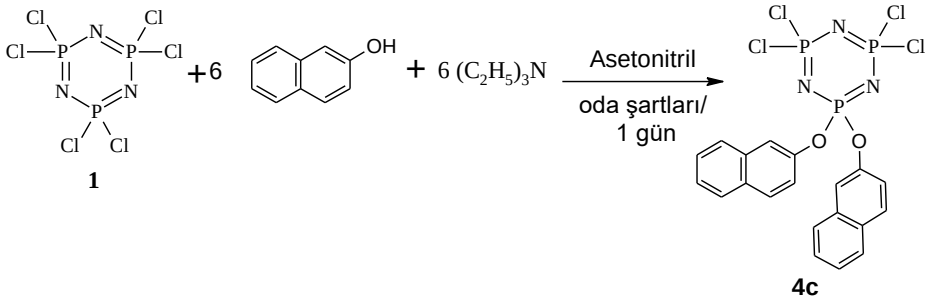


Şekil 4.24. 2-naftolün THF çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi

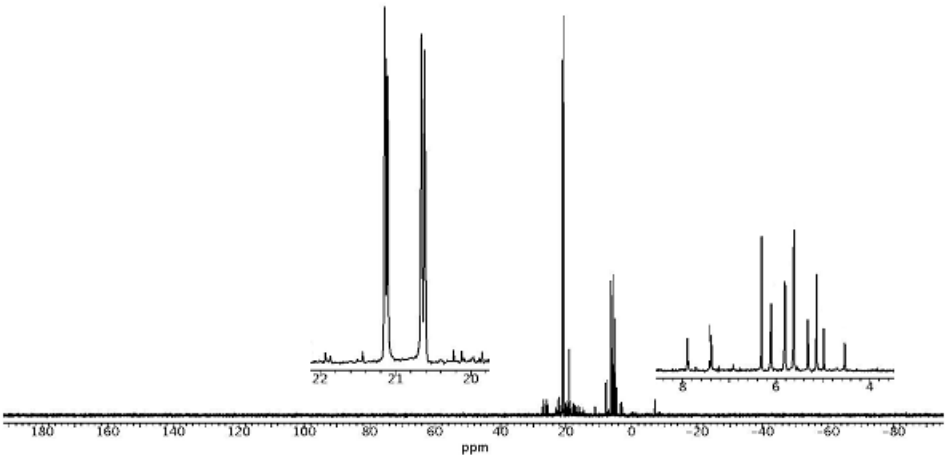


Şekil 4.25. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-naftolün trietilamin varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.22'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.23'deki ^{31}P NMR spektrumunda çok sayıda ikili ve üçlü pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden tepkimede oluşan organosiklotrifosfazen için kesin bir yapı önerilemedi. Yapıları belirlemek için karışımın saflaştırılması gerekmektedir.



Şekil 4.26. 2-naftolün asetonitril çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi



Şekil 4.27. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-naftolün trietilamin varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

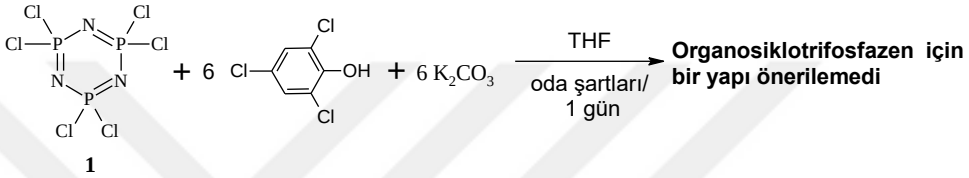
Şekil 4.24'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.25 deki ^{31}P NMR spektrumunda 21,00 ppm de ikilinin ikilisi ve 6,00 ile 4,50 ppm arasında çoklu zayıf pikler görülmektedir.Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden $N_3P_3Cl_6$ ile 2-naftolün trietilamin varlığında asetonitril çözücündeki tepkimeden geminal disubstitüe olan 2,2-di-2-naftoksi-4,4,6,6-teterakloroksiklotrifosfazen(**3c**) oluştuğu anlaşıldı.

4.5. Hekzaklorosiklotrifofazen ile 2,4,6-trikloro-fenolün tepkimesi

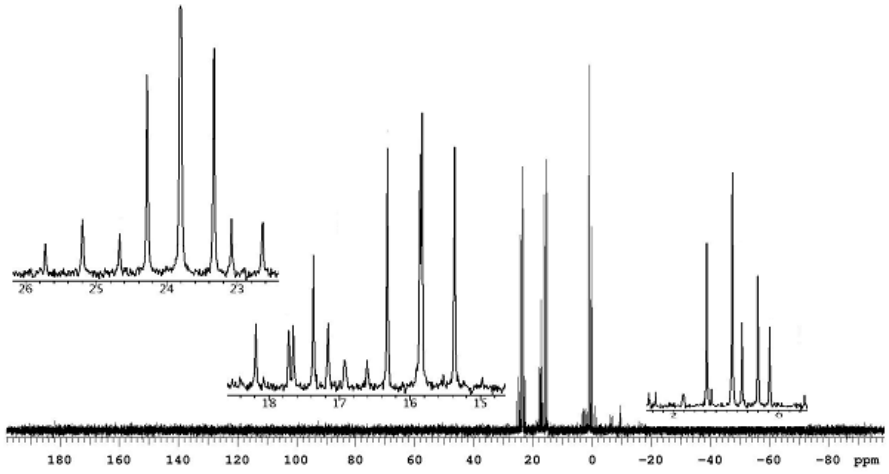
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2,4,6-trikloro-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifsofazenin yapısına çözücünün ve bazın etkisini belirlemek için tepkime THF ve asetonitril çözücülerinde trietilamin ve K_2CO_3 bazları varlığında ayrı ayrı oda şartlarında gerçekleştirildi. Tepkime 1 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda süzülerek elde edilen çözeltinin çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için karışımın ^{31}P NMR analizi gerçekleştirildi. Elde edilen spektrumdaki pikler ve şekillerinden organosiklotrifosfazenin yapısı belirlendi. Organosiklotrifosfazene bağlanan organik grubun sayısı ve ^{31}P NMR değerleri Çizelge 4.4'de verildi.

Çizelge 4.4. 2,4,6-trikloro-fenolden oluşan organosiklotrifsofazenlerin yapısı ve ^{31}P NMR değerleri

Kullanılan Baz	Kullanılan Çözücü	Organosiklotrifosfazenlere Bağlı Organik Grubun Sayısı Ve ^{31}P NMR Spektrum Değerleri						
		1	2	2	3 *gem-*	4	5	6
K_2CO_3	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
	Asetonitril							
$(C_2H_5)_3N$	THF	22,85 (ikili) -0,93 (üçlü)			23,80 (üçlü) 15,50 (üçlü) 0,87 (üçlü)			17,35 (tekli)
	Asetonitril	22,85 (ikili) -0,93 (üçlü)			23,80 (üçlü) 15,50 (üçlü) 0,87 (üçlü)			17,35 (tekli)



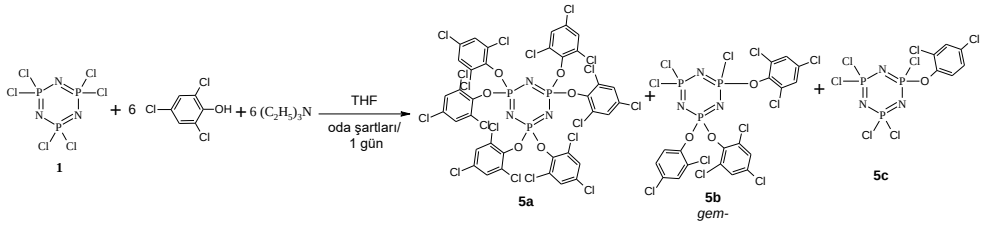
Şekil 4.28. 2,4,6-trikloro-fenolün THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi



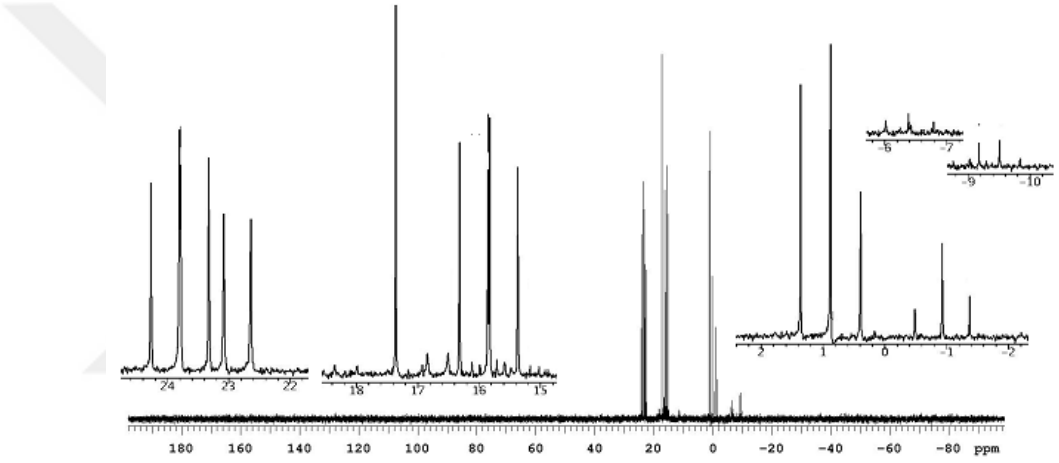
Şekil 4.29. $N_3P_3Cl_6$ ile 2,4,6-triklorofenolün K_2CO_3 varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.26'daki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.27'deki ^{31}P NMR spektrumunda 25,20 ppm de üçlü, 2308 ppm de üçlü, 17,36 ppm de tekli, 15,90 ppm de üçlü, 1,00 ppm de ikili ve 0,40 ppm de üçlü pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden tepkimede oluşan organofosfazenler için kesin

yapılar önerilemedi. Ancak, saflaştırma işleminden sonra organofosfazenler için kesin yapılar önerilebilir.

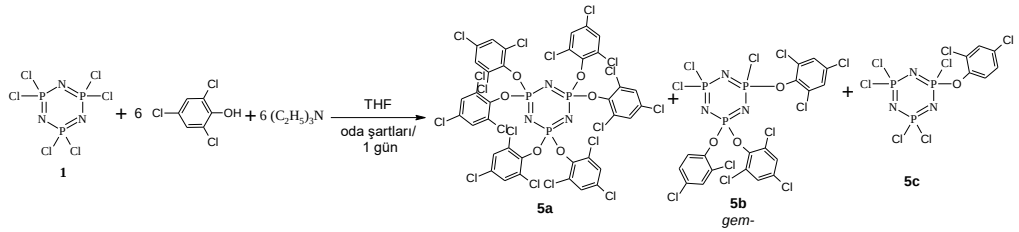


Şekil 4.30. 2,4,6-triklorofenolün THF çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi

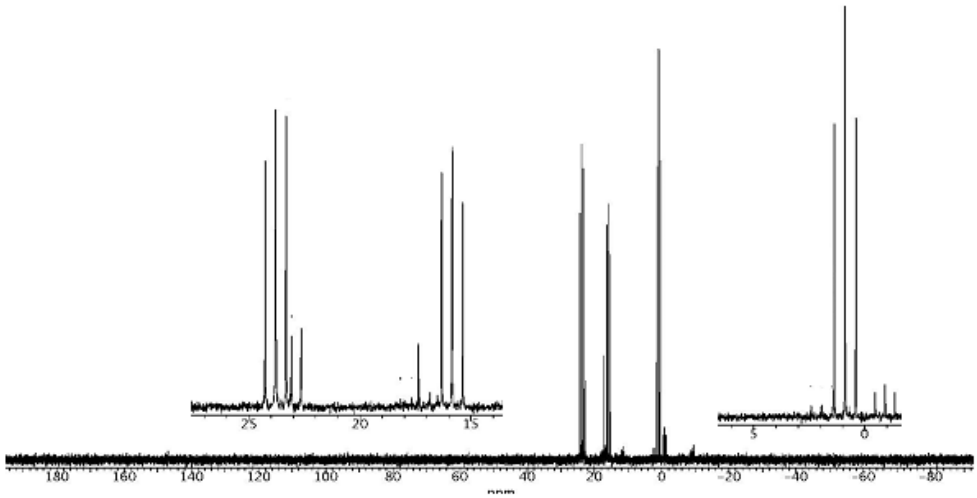


Şekil 4.31. $N_3P_3Cl_6$ ile 2,4,6-triklorofenolün trietilamin varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.28'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.29'daki ^{31}P NMR spektrumunda 23,80 ppm de üçlü, 22,85 ppm de ikili, 17,35 ppm de tekli, 15,80 ppm de üçlü, 0,87 ppm de üçlü ve -0,93 ppm de üçlü pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden tepkimede oluşan üç farklı yapıda organosiklotrifosfazen oluştuğu anlaşılmaktadır. Bunlar hekza(2,4,6-trikloro-fenoksi)siklotrifosfazen(**5a**), *gem*-2,2,4-tri(2,4,6-trikloro-fenoksi)-4,6,6-triklorosiklotrifsofazen(**5b**) ve 2-mono(2,4,6-trikloro-fenoksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifsofazen(**5c**) dir.



Şekil 4.32. 2,4,6-triklorofenolün asetonitril çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi



Şekil 4.33. $N_3P_3Cl_6$ ile 2,4,6-triklorofenolün trietilamin varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.30'daki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.31'deki ^{31}P NMR spektrumunda 23,80 ppm de üçlü, 22,85 ppm de ikili, 17,35 ppm de tekli, 15,80 ppm de üçlü, 0,87 ppm de üçlü ve -0,93 ppm de üçlü pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden tepkimede oluşan üç farklı yapıda organosiklotrifosfazen oluştuğu anlaşılmaktadır. Bunlar hekza(2,4,6-trikloro-fenoksi)siklotrifosfazen(**5a**), *gem*-2,2,4-tri(2,4,6-trikloro-fenoksi)-4,6,6-triklorosiklotrifsofazen(**5b**) ve 2-mono(2,4,6-trikloro-fenoksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifsofazen(**5c**) dir.

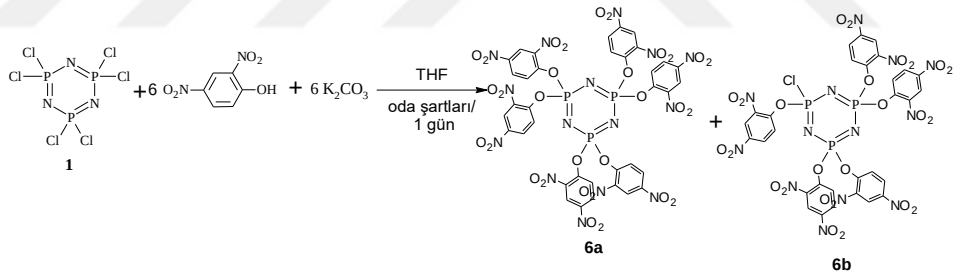
4.6. Hekzaklorosiklotrifofazen ile 2,4-dinitro-fenolün tepkimesi

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2,4-dinitro-fenolün tepkimesinden oluşan organosiklotrifsofazenin yapısına çözücünün ve bazın etkisini belirlemek için

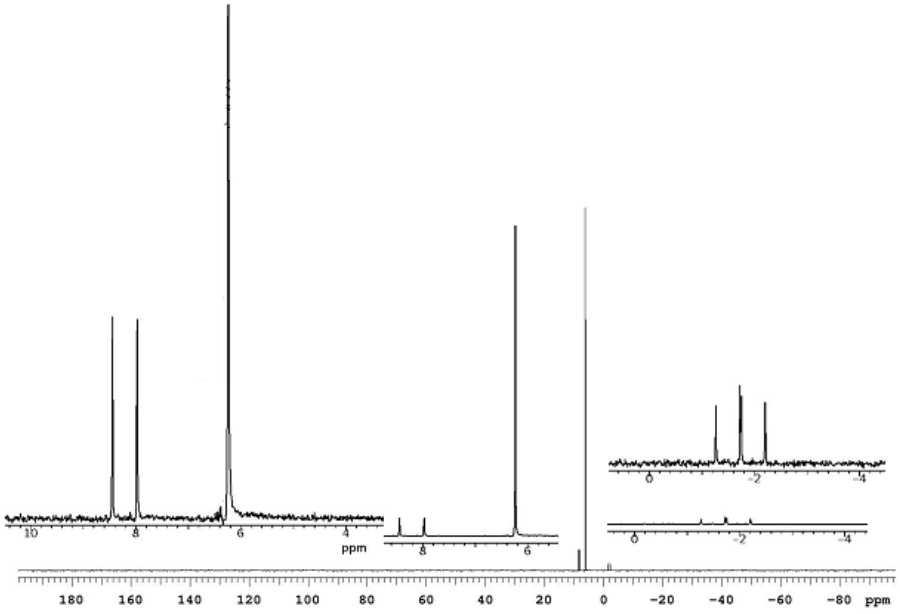
tepkime THF ve asetonitril çözücülerinde trietilamin ve K_2CO_3 bazları varlığında ayrı ayrı oda şartlarında gerçekleştirildi. Tepkime 1 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda süzülerek elde edilen çözeltinin çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için karışımın ^{31}P NMR analizi gerçekleştirildi. Elde edilen spektrumdaki pikler ve şekillerinden organosiklotrifsofazenin yapısı belirlendi. Organofosfazene bağlanan organik grupların sayısı ve ^{31}P NMR spektrum değerleri Çizelge 4.5'de verildi.

Çizelge 4.1. 2,4-dinitro-fenolden oluşan organosiklotrifsofazenlerin yapısı ve ^{31}P NMR değerleri

Kullanılan Baz	**Kullanılan Çözücü**	**Organosiklotrifosfazenlere Bağlı Organik Grubun Sayısı Ve ^{31}P NMR Spektrum Değerleri**						
		1	**2**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
K_2CO_3	THF						8,30 (ikili) -1,74 (üçlü)	6,24 (tekli)
	Asetonitril						8,30 (ikili) -1,86 (üçlü)	6,22 (tekli)
$(C_2H_5)_3N$	THF						8,25 (ikili) -0,27 (üçlü)	6,23 (tekli)
	Asetonitril						8,20 (ikili) -0,25 (üçlü)	

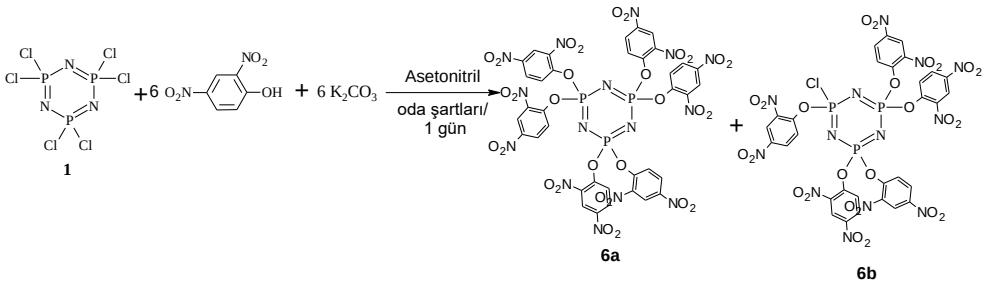


Şekil 4.34. 2,4-dinitro-fenolün THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi

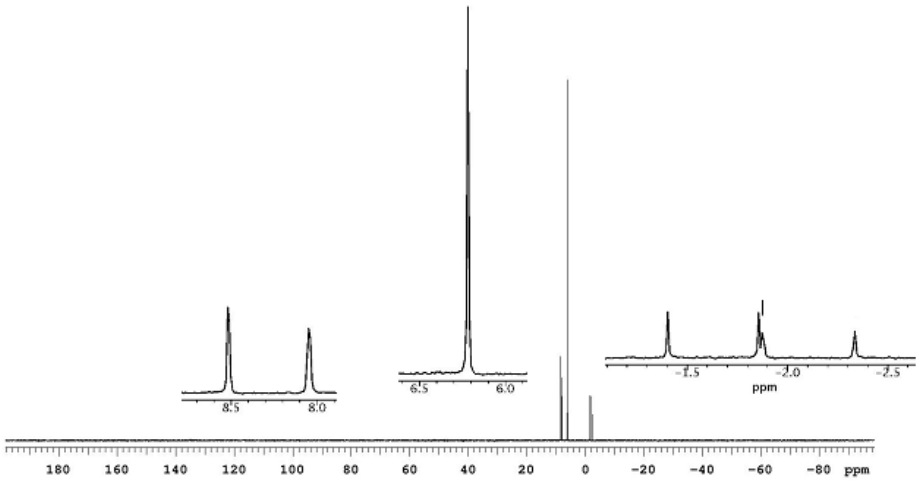


Şekil 4.35. $N_3P_3Cl_6$ ile 2,4-dinitro-fenolün K_2CO_3 varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.32'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.33'deki ^{31}P NMR spektrumunda 8,30 ppm de ikii, 6,24 ppm de tekli ve -1,74 ppm de üçlü pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden tepkimede oluşan iki farklı yapıda organosiklotrifosfazen oluştuğu anlaşılmaktadır. Bunlar çok miktarda hekza(2,4-dinitro-fenoksi)siklotrifosfazen(**6a**) ve eser miktarda 2,2,4,4,6-penta(2,4-dinitro-fenoksi)-6-monoklorosiklotrifsofazen(**6b**) dir.

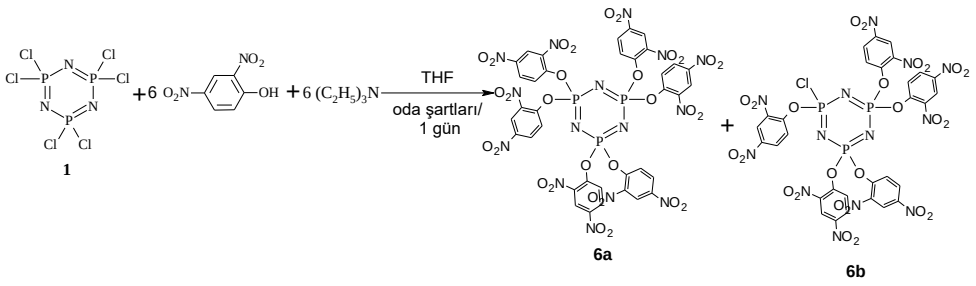


Şekil 4.36. 2,4-dinitro-fenolün asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığındaki tepkimesi

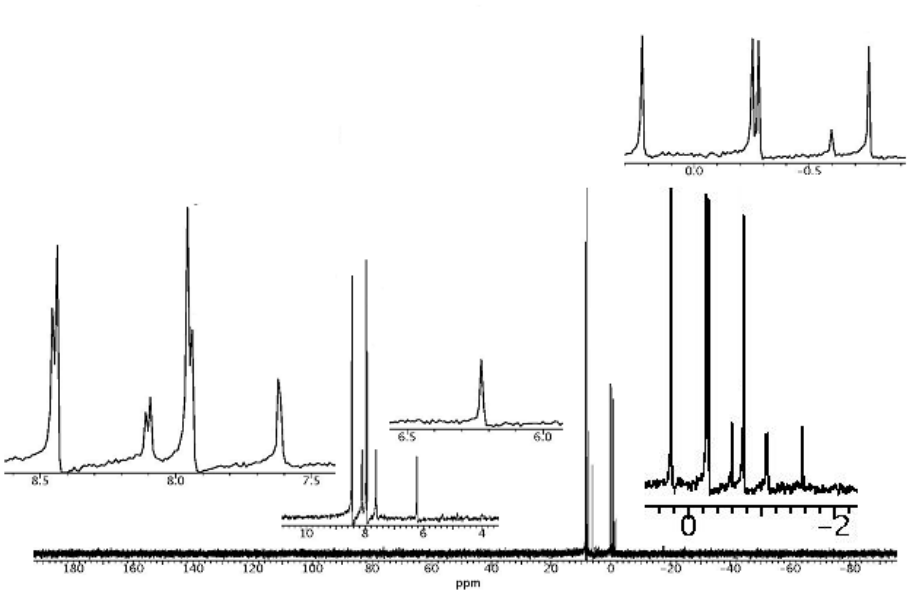


Şekil 4.37. $N_3P_3Cl_6$ ile 2,4-dinitro-fenolün K_2CO_3 varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.34'deki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.35'deki ^{31}P NMR spektrumunda 8,30 ppm de ikili, 6,22 ppm de tekli ve -1,86 ppm de üçlü pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden tepkimede oluşan iki farklı yapıda organosiklotrifosfazen oluştuğu anlaşılmaktadır. Bunlar çok miktarda hekza(2,4-dinitro-fenoksi)siklotrifosfazen(**6a**) ve eser miktarda 2,2,4,4,6-penta(2,4-dinitro-fenoksi)-6-monoklorosiklotrifsofazen(**6b**) dir.

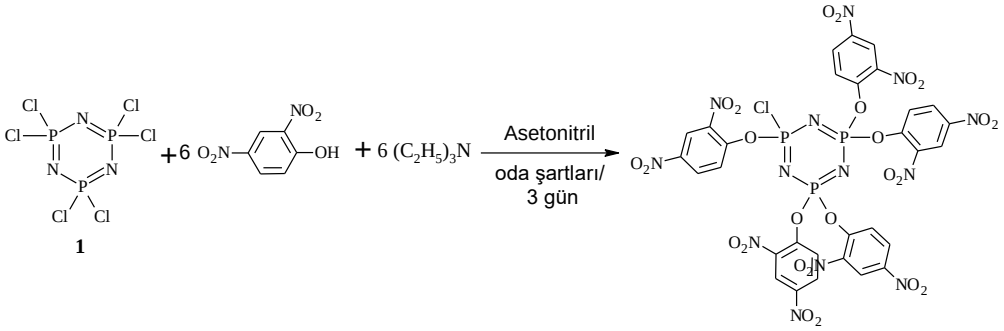


Şekil 4.38. 2,4-dinitro-fenolün THF çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi



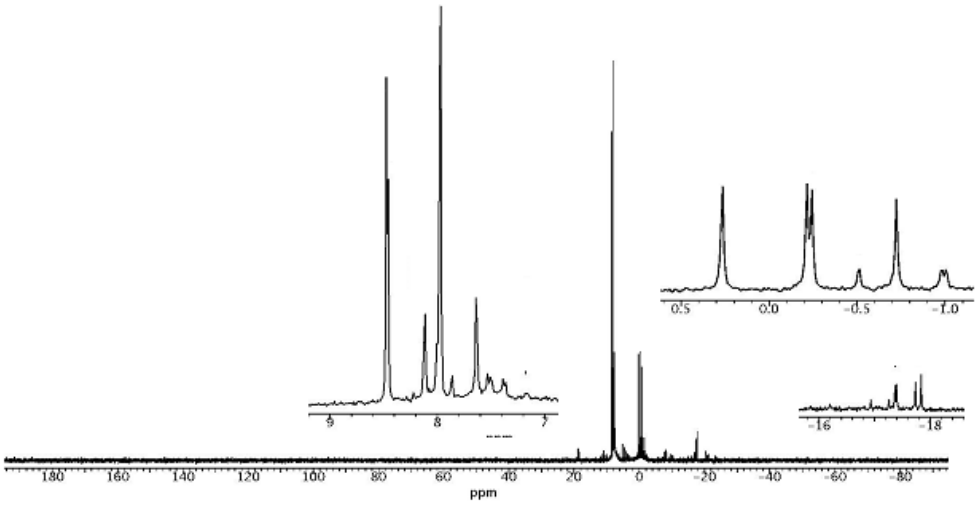
Şekil 4.39. $N_3P_3Cl_6$ ile 2,4-dinitro-fenolün trietilamin varlığında THF çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Şekil 4.36'daki tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.37'deki ^{31}P NMR spektrumunda 8,25 ppm de ikili ve -0,27 ppm de zayıf üçlü pik görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden $N_3P_3Cl_6$ ile 2,4-dinitro-fenolün trietilamin varlığında THF çözücündeki tepkimesinden tek bir bileşikolan penta substiteü 2,2,4,4,6-penta-(2,4-dinitro-fenoksi)siklotrifosfazenin oluştuğu anlaşıldı. Çok az miktarda hekza substtiüe olan hekza(2,4-dinitro-fenoksi)siklotrifosfazen oluştuğu tespit edildi.



1

Şekil 4.40. 2,4-dinitro-fenolün asetonitril çözücüsünde trietilamin varlığındaki tepkimesi



Şekil 4.41. $N_3P_3Cl_6$ ile ,4-dinitro-fenolün trietilamin varlığında asetonitril çözücüsündeki tepkimeye ait ^{31}P NMR spektrum

Tepkimede elde edilen karışımın Şekil 4.39'daki ^{31}P NMR spektrumunda 8,20 ppm de ikili ve -0,27 ppm de üçlü pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler ve şekillerinden $N_3P_3Cl_6$ ile 2,4-dinitro-fenolün trietilamin varlığında asetonitril çözücündeki tepkimesinden de tek bir bileşik olan penta substiteü 2,2,4,4,6-penta-(2,4-dinitro-fenoksi)-6-monoklorosiklotrifosfazenin oluştuğu anlaşıldı.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenol ve bazı fenol türevlerinin tepkimeleri THF ve asetonitrilik çözücülerinde K_2CO_3 ve trietilamin varlığında oda şartlarında ayrı ayrı gerçekleştirildi. Bu çalışma, tepkimelerde oluşan organosiklotrifsofazenin yapısına çözücünün ve bazın etkisini belirmek amacıyla gerçekleştirildi. Bu çalışmadan fosfazen kimyasıyla ilgili aşağıdaki yeni bilgiler elde edildi.

Çizelge 5.1. Tepkimelerde oluşan organosiklotrifosfazenlere bağlı organik grup sayısı

Fenol ve Türevleri	Kullanılan Baz	Kullanılan Çözücü	Organosiklotrifosfazenlere Bağlı Organik Grubun Sayısı						
			1	2	2	3	4	5	6
Fenol	K_2CO_3	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
		Asetonitril					X		X
	$(C_2H_5)_3N$	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
		Asetonitril	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
1-naftol	K_2CO_3	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
		Asetonitril					X		X
	$(C_2H_5)_3N$	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
		Asetonitril			X				
2-naftol	K_2CO_3	THF							
		Asetonitril					X		X
	$(C_2H_5)_3N$	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
		Asetonitril			X				
2,4,6-trikloro-fenol	K_2CO_3	THF	Oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı belirlenemedi						
		Asetonitril							
	$(C_2H_5)_3N$	THF	X			X			X
		Asetonitril	X			X			X
2,4-dinitro-fenol	K_2CO_3	THF						X	X
		Asetonitril						X	X
	$(C_2H_5)_3N$	THF						X	X
		Asetonitril						X	

1. Hekzaklorosiklotrifsofazen ile fenol ve fenol türevlerinin gerçekleştirilen bütün tepkimelerinde organosiklotrifosfazen oluştuğu belirlendi.
2. Bazı tepkimelerde oluşan organosiklotrifosfazenlerin yapıları ^{31}P NMR spektrumuyla belirlenemedi. Bu bileşiklerin yapıları ^{31}P NMR ancak saflaştırıldıktan sonra belirlenebileceği anlaşıldı.
3. Tepkimelerden asetonitril çözücülerinde K_2CO_3 varlığında tepkimelerde oluşan organosiklotrifosfazenlerin yapıları kesin olarak belirlendi. Bu tepkimelerde hekzasubstitüe bileşikler oluştuğu belirlendi.

4. Elektron çekici grubun bağlı olduğu 2,4-dinitro-fenol bileşiğinden daha çok hekzasubstitüe organosiklotrifosfazen oluştuğu belirlendi. Fakat bir tepkimede oluşan organofosfazen hariç.
5. Bu tepkimelerin tamamının tepkime süresi 24 saattir. Bu tepkimelerin oda şartlarında ^{31}P NMR spketroskopisiyle takip edilerek sonuçlandırılması halinde hekzasubstiteü veya daha az sayıda organosiklotrifosfazen türü oluşacaktır.

KAYNAKLAR

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

COSUT, B., DURMUS, M., KILIC, A., YESİLOT, S., 2011. Synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxy-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes. Inorganica Chimica Acta, 366; 161-172.

COSUT, B., HACIVELİOG˘LU, F., DURMUS, M., KILIC, A., YES_İLOT, S., 2009. The synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxycyclotriphosphazenyl-substituted cyclic and polymeric phosphazenes. Polyhedron, 28; 2510–2516.

EÇİK, E. T., SENKUYTU, E., IBİSOGLU, H., ZORLU, Y., ÇİFTÇİ, G. Y., 2017. Synthesis and fluorescence properties of cyclophosphazenes containing thiazole or thiadiazole rings. Polyhedron, 135; 296–302.

JANUSZEWSKİ, R., DUTKİEWİCZ, M., KUBİCKİ, M., DUTKİEWİCZ, G., MACİEJEWSKİ, H., MARCİNİE, B., 2017. Synthesis and characterization of new (dimethylsilyl)phenoxy and (dimethyl(vinyl)silyl)phenoxy substituted cyclotriphosphazenes. Journal of Organometallic Chemistry, 853; 64-67.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gülsüm YILMAZ

Uyruğu : T. C.

Doğum Yeri ve Tarihi : Burdur/Ağlasun-1985

Telefon :05072339896

e-Mail : gulsuylmz@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Isparta Gazi Lisesi	1998
Üniversite	:	Süleyman Demirel Üniversitesi	2003
Yüksek Lisans	:	Harran Üniversitesi	2018

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2003-2004	Isparta Şafak Dershanesi	Kimya Öğretmeni
2004-2006	Isparta Batı Dershanesi	Kimya Öğretmeni
2006-2007	Keçiborlu Tudem Dershanesi	Kimya Öğretmeni
2008-	Emniyet Genel Müdürlüğü	Polis Memuru

UZMANLIK ALANI

Anorganik Kimya