T. C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE BAZI BENZOİK ASİT TÜREVLARİNİN TEPKİMESİNDEN ORGANOFOSFOZEN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sultan GÖKTAŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2019

Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında Sultan GÖKTAŞ'ın hazırladığı "**Hekzaklorosiklotrifosfazen İle Bazı Benzoik Asit Türevlerin Tepkimesinden Organofosfazen Sentezi Ve Karakterizasyonu**" konulu bu çalışma 28/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza



Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN

Üye : Prof. Dr Mustafa DOLAZ

Üye : Prof. Dr. Veli KASIMOV

Üye : Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK

Üye : Doç. Dr. Serhan URUŞ

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

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 13099

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 ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Fosfazenlerin tarihsel gelişim süreci	3
2.2. Fosfazenlerin sınıflandırılması	4
2.3. Fosfazenlerde elektronik ve geometrik yapı	6
2.3.1. Düz zincir yapılı fosfozenler	6
2.3.2. Halkalı yapıya sahip fosfozenler	6
2.4. Fosfazenler ile karboksilik asitlerin tepkimeleri ile ilgili çalışmalar	8
3. MATERYAL ve YÖNTEM	18
3.1.Materyal	18
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler	18
3.1.2. Kullanılan cihazlar	18
3.2.Yöntem	21
3.2.1. 2,2-di(4-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin(2) sentezi	22
3.2.2. 2,2-di(2-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin(3) sentezi	22
3.2.3. 2,2-di(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin(4) sentezi	23
3.2.4. 2,2-di(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin(5) sentezi	23
3.2.5. 2,2-di(4-karboksi-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin (6) sentezi	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	25
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (1)	25
4.2. 2,2-di(4-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (2)	26
4.3. 2,2-di(2-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (3)	33
4.4. 2,2-di(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (4)	39
4.5. 2,2-di(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (5)	45
4.6. 2,2-di(4-formil-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (6)	51
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	63
EKLER	64
EK 1	64

ÖZET

Doktora Tezi

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE BAZI BENZOİK ASİT TÜREVLERİNİN TEPKİMESİNDEN ORGANOFOSFOZEN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sultan GÖKTAŞ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN
Yıl: 2019, Sayfa: 64

Karboksilik asitlerden organosiklotrifosfazen elde etmek için hekzaklorosiklotrifosfazen[$(NPCl_2)_3$](**1**) ile bazı benzoik asit türevlerinin tepkimeleri tietilamin varlığında THF çözücüsünde oda şartlarında gerçekleştirildi. Benzoik asit türevi olarak 4-bromo-benzoik asit, 2-bromo-benzoik asit, 4-kloro-benzoik asit, 2-kloro-benzoik asit ve 4-karboksi-benzoik asit bileşikleri kullanıldı. Geminal disübstitüe organosiklotrifosfazen, karboksilik asit anhidridi ve çok az miktarda karboksilik asidin kendisi bütün tepkimelerde elde edildi. Tepkimelerde karboksilik asitlerin nitrilinin oluştuğu tespit edilemedi. Elde edilen beyaz katı geminal disubstitüe organosiklotrifosfazenlerin oda şartlarında kararlı oldukları belirendi. Bileşiklerin saflaştırılmasında ince tabaka ve kolon kromatografisi yöntemleri kullanıldı. Bileşiklerin yapısı FTIR, NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P) ve elementel analiz yöntemleri ile belirlendi. Ayrıca, tepkimelerde oluşan trietilamonyum klorür tuzunun miktarıyla da bileşiklerin yapıları belirlendi. Oluşan tuzun miktarı bileşik 1'deki iki eşdeğerdeki klorun yer değiştirmesinde oluşan tuza karşılık geldiği belirlendi. Bu gravmetrik analizden de elde edilen bileşiklerin iki karboksilik asit grubunun organofosfazen halkasına bağlandığı anlaşıldı.

ANAHTAR KELİMELER: fosfazen, siklotrifosfazen, organofosfazen, karboksilik asit

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANOPHOSPHOZEN FROM THE REACTION OF SOME BENZOIC ACID DERIVATIVES WITH HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE

Sultan GÖKTAŞ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ASLAN
Year: 2019, Page: 64

The reactions of hexachlorocyclotriphosphazene $[(NPCl_2)_3]$(**I**) with some benzoic acid derivatives were done in THF solvent in the presence of triethylamine under room conditions to obtain an organocyclotriphosphazene. 4-bromo-benzoic acid, 2-bromo-benzoic acid, 4-chloro-benzoic acid, 2-chloro-benzoic acid and 4-fromyl-benzoic acid were used as benzoic acid derivatives. Disubstituted organocyclotriphosphazene, carboxylic acid anhydride and carboxylic acid were obtained from all the reactions. It was not determined that nitride of carboxylic acids formed in all the reactions. The white solid geminal disubstituted organocyclotriphosphazene derivatives obtained was determined to be stable in room conditions. The resulting compounds were purified by thin layer and column chromatography methods. The structures of the compounds were determined by elemental analysis, IR and NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P) spectroscopy. In addition, the structure of the compounds was also determined by the amount of triethylammonium chloride salt formed in all the reactions. According to the results obtained from this gravimetric analysis, it was understood that two carboxylic acid groups were connected to the phosphazene ring.

KEY WORDS: phosphazene, cyclotriphosphazenes, organophosphazene, carboxylic acid

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın konusunun verilmesinde, konuyla ilgili yöntemi geliştiren, tezimin deneysel çalışmasının gerçekleştirilmesinde ve tez çalışmamın sonuçlarının değerlendirmesini yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Fatih ASLAN'a, tez çalışmaları boyunca her türlü desteği esirgemeyen değerli eşime en içten dileklerimle teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Fosfazenlerde numaralandırma biçimi 4
Şekil 2.2. Örnek fosfazen adlandırması..... 5
Şekil 2.3. Örnek fosfazenlerde numaralandırma biçimi 5
Şekil 2.4. Hezaklorosiklotrifosfazen ile sodyum benzoatın tepkimesi..... 8
Şekil 2.5. Hezaklorosiklotrifosfazen ile gümüş trifloroasetatın tepkimesi 9
Şekil 2.6. Hezaklorosiklotrifosfazen ile sodyum karboksilatların amin varlığında A yöntemiyle tepkimesi..... 9
Şekil 2.7. Hezaklorosiklotrifosfazen ile sodyum karboksilatların hidrazin varlığında A yöntemiyle tepkimesi 10
Şekil 2.8. Hezaklorosiklotrifosfazen ile sodyum karboksilatların fenilhidrazin varlığında A yöntemiyle tepkimesi 10
Şekil 2.9. Hezaklorosiklotrifosfazen ile karoksilik asidin trietilamin varlığında yöntemiyle tepkimesi..... 10
Şekil 2.10. Hezaklorosiklotrifosfazen ile karoksilik asidin C yöntemiyle tepkimesi..... 11
Şekil 2.11. Hezaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asidin tuzlarının tepkimesi..... 11
Şekil 2.12. Hezaklorosiklotrifosfazen ile salisilik asidin tepkimesi..... 12
Şekil 2.13. Halojen bağlı organosiklotrifosfazen ile amino karboksilik asitlerin tepkimesi..... 13
Şekil 2.14. Poli(dikloro)fosfazenle glisinin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi..... 14
Şekil 2.15. Poli(dikloro)fosfazenle alaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi..... 14
Şekil 2.16. Poli(dikloro)fosfazenle valaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi.. 15
Şekil 2.17. Poli(dikloro)fosfazenle fenialaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi 15
Şekil 2.18. Organohalosiklotrifosfazen ile L-aspartik asidin esterininin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi..... 16
Şekil 2.19. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile amino dikarboksil asit esterlerinin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi..... 16
Şekil 3.1. NMR spektroskopi cihazı ve cihaz ölçüm diyagramı..... 19
Şekil 3.2. Perkin Elmer FTIR-UATR-two cihazı..... 20
Şekil 3.3. Electrothermal IA9200 cihazı..... 20
Şekil 3.4. Elementel analiz cihazı (a), örnek yerleştirme birimi (b) sıcaklık kontrol ve sensör birimi (c)..... 21
Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı 25
Şekil 4.2. Bileşik 1'in IR spektrumu..... 25
Şekil 4.3. Bileşik 1'in ^{31}P NMR spektrumu..... 26
Şekil 4.4. Bileşik 2'nin açık yapısı 27
Şekil 4.5. Bileşik 2'nin sentezindeki tepkime karışımına ait FTIR spektrumu..... 28
Şekil 4.6.Bileşik 2'ye ait FTIR spektrumu..... 29
Şekil 4.7. Bileşik 2'nin ^{1}H NMR spektrumu..... 30
Şekil 4.8. Bileşik 2'nin ^{13}C NMR spektrumu..... 31
Şekil 4.9. Bileşik 2'nin ^{31}P NMR spektrumu..... 32
Şekil 4.10. Bileşik 3'ün açık yapısı..... 33
Şekil 4.11. Bileşik 3'ün sentezindeki tepkime karışımına ait FTIR spektrumu..... 34
Şekil 4.12.Bileşik 3'e ait FTIR spektrumu..... 35
Şekil 4.13. Bileşik 3'ün ^{1}H NMR spektrumu..... 36
Şekil 4.14. Bileşik 3'ün ^{13}C NMR spektrumu..... 37
Şekil 4.15. Bileşik 3'ün ^{31}P NMR spektrumu..... 38
Şekil 4.16. Bileşik 4'ün açık yapısı 39
Şekil 4.17. Bileşik 4'ün sentezindeki tepkime karışımına ait FTIR spektrumu..... 40
Şekil 4.18. Bileşik 4'e ait FTIR spektrumu..... 41
Şekil 4.19. Bileşik 4'ün ^{1}H NMR spektrumu..... 42
Şekil 4.20. Bileşik 4'ün ^{13}C NMR spektrumu..... 43
Şekil 4.21. Bileşik 4'ün ^{31}P NMR spektrumu..... 44

Şekil 4.22. Bileşik 5'in açık yapısı…….……..... 45
Şekil 4.23. Bileşik 5'in sentezindeki tepkime karışımına ait FTIR spektrumu…..……..... 46
Şekil 4.24.Bileşik 5'e ait FTIR spektrumu……..……..……..... 47
Şekil 4.25. Bileşik 5'in ^{1}H NMR spektrumu……..…..... 48
Şekil 4.26. Bileşik 5'in ^{13}C NMR spektrumu.…….…..... 49
Şekil 4.27. Bileşik 5'in ^{31}P NMR spektrumu..…….…..... 50
Şekil 4.28. Bileşik 6'nın açık yapısı…….…..... 51
Şekil 4.29. Bileşik 6'nın sentezindeki tepkime karışımına ait FTIR spektrumu…….…..... 52
Şekil 4.30. Bileşik 6'ya ait FTIR spektrumu……..…..……..... 53
Şekil 4.31. Bileşik 6'nın ^{1}H NMR spektrumu…..……..……..... 54
Şekil 4.32. Bileşik 6'nın ^{13}C NMR spektrumu…..……..……..... 55
Şekil 4.33. Bileşik 6'nın ^{31}P NMR spektrumu……..……..……..... 56

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1.Bileşik 2'nin IR ve NMR analiz sonuçları…….…….....…	27
Çizelge 4.2. Bileşik 3'ün IR, NMR ve elementel analiz sonuçları…….……	34
Çizelge 4.3. Bileşik 4'ün IR ve NMR analiz sonuçları…….....	40
Çizelge 4.4. Bileşik 5'in IR, NMR ve elementel analiz sonuçları……...……..	46
Çizelge 4.5. Bileşik 6'nın IR ve NMR analiz sonuçları…….....	52

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

gr	gram
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	İnfirared
mL.	Mililitre
mmol	milimol

1.GİRİŞ

Yapılarında fosfor (P) ve azot (N) atomlarının çift bağ (-P=N-) oluşturmasıyla ve periyodik olarak tekrarlanmasıyla meydana gelen düz zincirli yada halkalı yapıya sahip inorganik bileşiklere fosfazen denilmektedir. Bu yapılar oldukça küçük mol kütleli oligomerlerden büyük mol kütleli polimerlere kadar kapsamaktadır. Ayrıca bu yapılarda N 2 adet sigma (σ) bağı yaparken P 4 adet bağ yapmaktadır. Fosfozen grupları içerisinde en bilinen ve en çok ilgi gören bileşikler hekzasiklotrifosfozen ($N_3P_3Cl_6$) ve oktaklorosiklofosfazen ($N_3P_3Cl_6$) halkalı fosfozen türevlerindendir. Daha yüksek sayıda (5, 6 ve 7) -P=N- bağları içeren fosfafenlerin varlığıda bilinmektedir (Gleria ve De Jeager, 2011).

Halkalı fosfazen türünden olan hekzaklorosiklotrifosfazen oda şartlarında kararlı olduğundan ve nükleofillerle çok kolay yer değiştirme tepkimesi verdiğinden 1960'lardan beri çok sayıda organosiklotrifosfazen elde edilmiştir (Allcock, 1972). Fosfazen bileşiklerinin bu kadar ilgi çekmesinin temel nedeni onların hem organik hemde anorganik karakter taşıyabilmelerindendir. Bununla beraber, bir diğer neden ise fosfor atomuna birden fazla fonksiyonel grupların bağlanması ve bu fonksiyonel gruplara göre uygulamalarda farklı özellikler sergilemesidir.

Son yıllarda, organosiklotrifosfazen sentezi ve bazı özelliklerinin belirlenmesine yönelik aşırı derecede çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğunda organik nükleofil olarak alkol, fenol ve amin kullanılmıştır. Grignard, organolityum ve tiyol de nukleofilik özellik göstermesine rağmen bu nükleofillerden oldukça az organosiklotrifosfazen elde edilmiştir. Karboksilik asitler de nükleofilik özelik göstermektedir. Fakat, karboksilik asitlerden elde edilmiş bir organosiklotrifosfazen şimdiye kadar sentezlenmiş organosiklotrifosfazenler içerisinde hemen hemen yoktur. Dolayısıyla, bu çalışmada nadir olarak çalışılmış karboksilik asitlerden türetilmiş olunan organofsofazenlerin fiziksel, kimyasal, spektroskopik ve diğer özellikleri incelenmiştir.

Karboksilik asitlerden organosiklotrifosfazen sentezine ait birkaç çalışma 1960 ile 1980 yılları arasında yapılmıştır. Bu çalışmalarda, hekzaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asitler ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarının tepkimeleri farklı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Organosiklotrifosfazen oluşmadığı yapılan çalışmaların tamamında belirlenmiştir. Karboksilik asidin anhidridi, nitrili ve trisodyummetafosfat olduğuna inanılan bir fosfor bileşiğinin meydana geldiği bu tepkimelerin sonucunda elde edilmiştir. Bu çalışmalardan sonra da bu konuda nadiren çalışmalar yapılmıştır.

Bu güne kadar bir çok çeşit fosfazen çeşidinden polimerler sentezlenmiş ve bunlar yakıt pillerinde, yüksek verimli elestomerlerde, yanmayan fiberlerde yanmayan boyalarda, ince filmlerde, biyolojik uygulamalarda ve enerji depolama uygulmalarında (elektrolit olarak) kullanılmıştır (Öztürk, 2000; Huizen, 1984; Wagner, 1968). Ayrıca, yarıiletkenler, sıvı kristaller ve yüksek verimli güneş hücrelerinde de uygulama olanağına sahiptirler.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı bu tez çalışmasında, hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-bromo-benzoik asit, 2-bromo-benzoik asit, 4-kloro-benzoik asit, 2-kloro-benzoik asit ve 4-formil-benzoik asidin tepkimeleri THF çözücüsünde baz varlığında oda şartlarında gerçekleştirildi. Bu tepkimelerin tamamında, oda şartlarında kararlı olan beyaz katı disubstitüe organosiklotrifosfazen ve karboksilik asitlerin anhidritlerinin oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Tepkimelerde karboksilik asidin nitrilinin oluştuğu literatürdeki çalışmalarda belirtildiği gibi tespit edilmedi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Fosfazenlerin tarihsel gelişim süreci

En eski inorganik halkalı sistemlerden olan fosfozenlerin en çok araştırılanı siklofosfozenler olup, tarihsel olarak ilk defa 1934 yılında Leibig ve Wöhler adlı bilim adamları tarafından keşfedilmişlerdir. Onlar, amonyumklorür (NH_4Cl_2) ve fosforpentaklorür (PCl_5) bileşiklerini tepkimeye koyarak hekzaklorosiklotrifosfazen kimyasal bileşiğini sentezlemişlerdir. Sonradan yapılan çalışmalarda $(NPCl_2)_n$ yapısına sahip sentezlenmiş bileşiklerin (n=4,5,6 ve 7 için) halkalı oldukları kanıtlanmıştır (Stokes, 1895-1898). Aynı bileşiklerin ısıtıldıklarında diğer bir polimer çeşidi olan elastomerik polimerlere dönüştükleri rapor edilmiştir. Ayrıca aynı bileşiklerin geçiş elementleriyle tepkimesinden çok sayıda metal-fosfazen kompozitleri sentezlenmiş olup, onların elektronik yapılarının aydınlatılması için IR, NMR ve X-ışınları diffraksiyonu yöntemleri kullanılmıştır (Allcock, 1972).

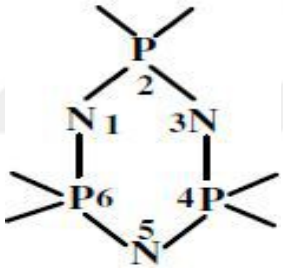
Fosfozen yapıları üzerinde X-ışını ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Ketelaar ve De Viries, 1934). Daha sonraki yıllarda (1943) elektron kırınım metodu ile trimer yapıları üzerinde Brockway ve Bright tarafından çalışmalar yapılmıştır. 1959 yılında ilk kez kızılötesi (Infrared) ve Raman spektroskopik yöntemleriyle Bartell tarafından çalışılmıştır. Konuyla ilgili merak ve ilginin 1965'te yapılan sentezler sonrasında fosfozen polimerlerin sentezlenmesiyle birlikte arttığı tespit edilmiştir (Allcock ve Kugel). Bundan sonraki süreçlerde, fosfozen yerdeğiştirme tepkimeleri, hidroliz ve polimerleşme tepkimelerinin temelini meydana getrien incelemeler 1967'de Fluck ve 1968'de Allcock tarafından yapılmıştır.

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile nükleofilik bileşiklerin tepkimelerinden 1960 yılından bugüne kadar 10.000 üzerinde lineer, halkalı ve poli olmak üzere organfosfazen elde edildiği tahmin edilmektedir. Organofosfazenler halofosfazenler ile organik nükleofillerin yer değiştirme tepkimesinden elde edilmektedir. Çalışmalarda kullanılan organik nükleofiller fenol, alkol, amin, tiyol, Grignard ve

organolityumdur. Bunların dışında karboksilik asitlerde de nükleofilik özellik göstermesine rağmen bugüne kadar bir çok çalışma yapılmasına rağmen organofosfazen veya organofsofazenler hala sentezlenememiştir.

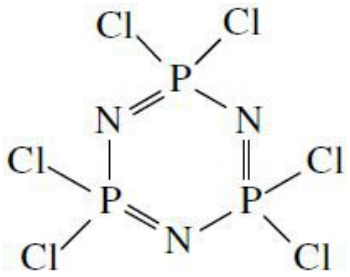
2.2. Fosfazenlerin sınıflandırılması

Genel olarak fosfor ve azotlu bileşiklerin sınıflandırılmasında 4 tane sınıf bulunmaktadır. Fakat günümüzde ençok fosfazen sistemi tercih edilmektedir. Fosfor-azot bileşiklerinden tek bağa sahip olanlar fosfazan (-N-P-) adı verilirken diğer yandan çift bağa sahip olanlar fosfazen (-N=P-) olarak adlandırılmaktadırlar. Halkalı yapılarda numaralandırma azot atomundan başlanır ve halkaya bağlı sayısı ve konumları ifade edilecek şekilde yapılır. Onların yapıları siklo, polimerleşme mertebesi tri, tetra, penta,....., poli öncül ekleriyle ifade edilir (Allcock, 1972). Şekil 2.1'de bu tür halkalı fosfazenlere örnek verilmiştir.



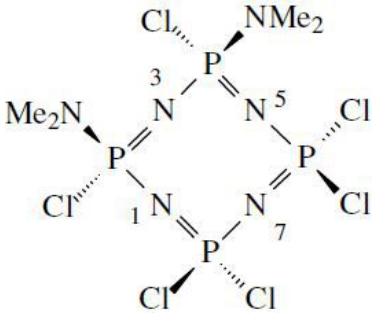
Şekil 2.1. Fosfazenlerde numaralandırma biçimi

Adlandırılma yapılırken ikili (çift) bağların sayısı ifade edildikten sonra arkasından en-eki eklenir. İzomer türleri, substitüentler (yerdeğişkenler) aynı fosfor atumuyla bağ yapmışsa *geminal-* farklı fosfor atomlarına bağlanmışsa *non-geminal-* terimleriyle ifade edilirler. Buna ilave olarak, ikinci terimin cis-, trans- izomerliğide mevcuttur. Bu izomer çeşitleri fosfozenlerin başına italik olacak şekilde yazılır (Allcock, 1972). Örneğin, trimer şu şekilde adlandırılır: 2,2,4,4,6,6 Hekzaklorosiklo-trifosfazen veya 2,2,4,4,6,6 Hekzaklorosiklotrifosfaza-1,3,5-trien (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Örnek fosfazen adlandırması

Birden fazla farklı fonksiyon gruplarına sahip nükloefillerin fosfozen halkasındaki aynı fosfor atomuna bağlanmasıyla *spiro-* halkadaki diğer farklı fosforlara bağlamsıyla *ansa-* izomerleri meydana gelir. Ek olarak, fosfor atomlarının fosfazen bileşiklerinde yapılan bağ sayısını ifade etmek için yerdeğişkenlerin konumları ve türleri ifade edildikten sonra $n\lambda^m$ formülü yazılarak fosfaza sözcüğü ilave edilir ikili bağ adedi belirtilerek sonuna *–en* eki eklenir. Formüldeki n bileşiğin yapısındaki fosforun numarasını, m atomunun yaptığı bağ sayısını ve λ ise P atomlarının konumunu ifade etmek için kullanılmaktadır. Örneğin, şekil-2.3'teki fosfozen şöyle adlandırılır: 2*cis*-4-*bis*(dimetilamino)-2,,4,6,6,8,8-hekzaklorosiklo-$2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$, $8\lambda^5$- tetrafosfazatetra -en.



Şekil 2.3. Örnek fosfazenlerde numaralandırma biçimi

Başka değişik olan diğer bir sınıflandırma yönteminde ise, ilkin ligandın bağlı olamadığı diğer P atomlarına bağlı gruplar, sonrasında da $(CH_2)_m$ grubunun adı belirtilir. Numaralandırmaya yine halkadaki azottan başlanır. İlgili N atomlarının sayıları ve numaraları belirtildikten sonra P atomunun sayısı, numaraları ve parantez içerisindeki halkalı ligandın bağlandığı P atomunun numarası ve koordinasyon adedi ifade edilir.

2.3. Fosfazenlerde elektronik ve geometrik yapı

2.3.1. Düz zincir yapılı fosfazenler

Fosfor ve azot atomlarının periyodik bir düzen içerisinde sıralandığı fosfozen moleküllerine düz zincir yapısına sahip fosfozenler denir. Genel formülleri $R_3P{=}NR$ biçimindedir. Bu yapıdaki bileşiklerde önemli olan 3 temel faktör fosfor-azot (P-N) bağ uzunluğu, azot atomunun geometrisi ve PNX(^{o}) bağ açısıdır. Bağ açısı genellikle tek bağ için 177 pm uzunluğunda ve çift bağ daha kısa olup, 150-164 pm mertebesindedir. Bağ açıları ise çeşitli atom gruplarının bağlanmasıyla beraber 119(^{o}) -143(^{o}) aralığında değişmektedir. Fosfazen molekülündeki fosfor atomları sp^3 hibritleşmesini yapar ve hibrit kabuklarındaki elektronların dördünü diğer atomlarla sigma (σ) bağını meydana getirmek için kullanır. Diğer tarafta ise azot atomları sp^2 hibritleşmesini gerçekleştirir. Bu hibritleşmede orbitaldeki elektronların iki tanesi P atomlarıyla σ bağı yapmak için kullanılır. Diğer sp^2 hibrit kabuğundaki bir adet çiftlenmemiş elektron çifti bulundurmakla beraber bağ yapmayan diğer tek elektronuda P_z orbitalinin üstünde mevcuttur. Allen, (1994) fosfozenlerde çift bağın oluşumunu sp^2 hibritleşmesi yapan N atomunun P_y orbitaliyle P atomunun $d\pi(d_{xz}, d_{xy})$ orbitalinin üst üste binmesiyle gerçekleştiğini rapor etmiştir.

Azot ve Fosfor orbitallerinin üst üste binmesiyle meydana gelen π mekanizmasının elektron yoğunluğu, söz konusu azot ile fosfor arasındaki elektron ilgisi (elektronegatiflik) farkı nedeniyle azota doğru polarize (kutuplanma) olmuştur. Bu nedenle bağ önemli derecede polar niteliktedir.

2.3.1. Halkalı yapıya sahip fosfazenler

Bu tür fosfozenlerde, çift bağın dışındaki fosforda eşlenmeyen bir elektron varken, azotta 3 adet eşleşmeyen elektron mevcuttur. Halkalı fozfozenlerde, P-N bağ uzunluğu düz zincirli olanlardan yaklaşık 19 A^o daha kısadır. Chaplin, (2005) fosfozen halkasında elektron ilgisi daha yüksek olan yerdeğişken kullanıldığında bu

bağın daha da kısaldığını saptanmıştır. Aromatik bileşiklerden halkalı fosfozenlere etkileşim bezendeki p_{π}-p_{π} etkileşmesidir. Bu tür sistemlerde elektronların delokalize (elektronun yerelleşmemesi) olması atomik orbitallerin uygun simetri ile örtüşmesiyle sağlanır.

Halkalı fosfozenler arasında hemen hemen en küçük kütleli olan hekzaklorosiklotrifosfazenin halkalı yapısında 6 adet üye bulunmaktadır ve dolasıyla 6 tane π elektronu mevcuttur. Aromatik yapıda olması beklenen bu halkalı fosfor gerçekte bezendeki gibi yeteri kadar aromatikliği mevcut değildir. Halkalı fosfozenlerde aynı zamanda d_{π}-p_{π} etkileşimi de bulunmaktadır. Fakat trimer halkasındaki d ve p atomik kabuklarında yeteri kadar uygun simetride örtüşme olmadığından yeterince delokalizasyon sağlanamaz.

Fosfazen halkasındaki çeşitli atomlar arasında sırasıyla şu etkileşimler mevcuttur: (1) Fosfor ile azot arasındaki π bağından kaynaklanan etkileşim; (2) Düzlem içi (π*) etkileşim; ve (3) düzlem dışı (π) etkileşim. İki elektronlu π bağının oluşumu fosfor atomunun d_{xy} orbitali ile azot atomunun p_z orbitalinin örtüşmesiyle sağlanır. Nihayetinde oluşan 6 elektronlu bir mekanizma oluşur, fakat aromatik delokalizasyon kesintiye uğrar. Bunun sebebi son konumdaki azot orbitalinin artı (+) kutbu ile en baştaki fosfor orbitalinin eksi (-) kutbun zıt örtüşmesine bağlanılmıştır (Allcock, 1972).

Azotun p orbitalleri ile d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin lineer kombinasyonları sonucu üç merkezli P-N-P sistemin meydana geldiği savunulmuştur (Dewar, 1960). Söz konusu iki orbitalin ortogonal şekilde olması π bağının olmamasına sebep olmakla beraber π sistemini 3 atomlu PNP modeliyle sınırlamıştır. Bu sistem, ada modeli olarak adlandırılmıştır. Sistemdeki π elektron yoğunluğundaki azalış, azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde kutuplanan π bağıyla açıklanmıştır.

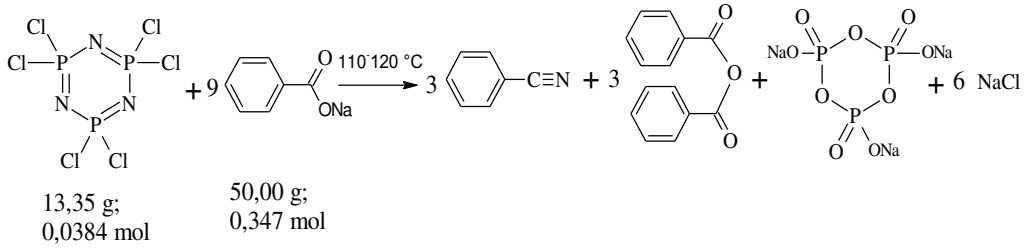
Kimyada bağlar arasında anlaşılması en zor olan bağ türlerinden biriside Fosfozen bileşiklerindeki P-N bağlarıdır. Onların elektronik bağ yapılarının daha iyi anlaşılması açısından 2005 ve daha sonrasında çeşitli fosfozen sistemleri

önerilmiştir. Bu sistemler, $[N_3P_3R_6]$ (R= H, F, Cl, CH_3, CF_3, $N(C_2H_4)$; $2R=O_2C_6H_4$), $[N_4P_4Cl_8]$ ve $H[NPCl_2]_4H$ şeklindedir. Bunların elektronik orbital bağ yapıları NBO [natural bond orbitals (doğal bağ orbitalleri)] ve yüzeysel elektron yoğunluk analizleri ile incelenmiş olup, bağ yapan orbitallerin elektron yoğunlukları tespit edilmiştir (Chaplin ve ark., 2005). Bununla beraber, P-N bağına bağ uzunlukları ve yerdeğişkenlerin etkiside aynı modeller kullanılarak araştırılmıştır. Yüzeysel morfoloji araştırma sonuçlarıyla uyum içerisinde olacak biçimde P-N bağ yapısının iyonik olduğu anlaşılmıştır.

2.4. Fosfazenler ile karboksilik asitlerin tepkimeleri ile ilgili çalışmalar

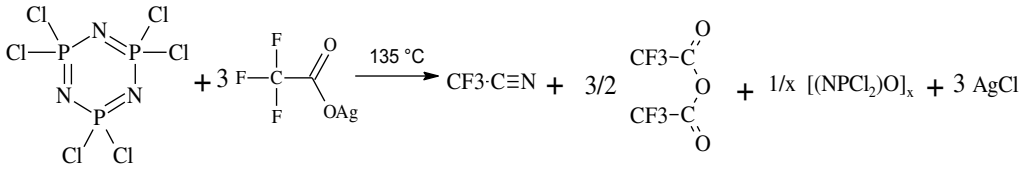
Fosfazenler ile karboksilik asitlerin tepkimelerine ilişkin çalışmalarda kullanılan fosfazen yalnız hekzaklorosiklotrifosfazendir. Başka bir fosfazen bileşiği çalışmalarda kullanılmamıştır.

Halofosfazenler ile karboksilik asitlerin tepkimeleri ile ilgili ilk çalışma 1960 yılında Bezman ve Reed tarafından gerçekleştirilmiştir (Bezman ve ark., 1960). Bu çalışmada, hezaklorosiklotrifosfazen ile sodyumbenzoatın tepkimesi çözücüsüz ve sıcak ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimede hekza(benzoiloksisiklotrifosfazen) elde edilmesi beklenirken benzonitril, benzoik asit anhidrit ve trisodyummetafosfat olduğuna inandıkları bir fosfor bileşiğinin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bu sonucuda şaşırtıcı olarak değrlendirmişlerdir. Bu çalışmada, benzoik asitle birlikte asetik asit, *p*-metoksibenzoik asit, laurik asit ve *p*-klorobenzoik asidin sodyum tuzlarının tepkimeleri de gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimelerden de nitril ve anhidrit oluştuğunu belirlemişlerdir. Bu çalışma neticesinde, tepkimeye ilişkin bir mekanizma geliştirmişlerdir. Bu çalışmaya ait tepkime Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4. Hezaklorosiklotrifosfazen ile sodyum benzoatın tepkimesi

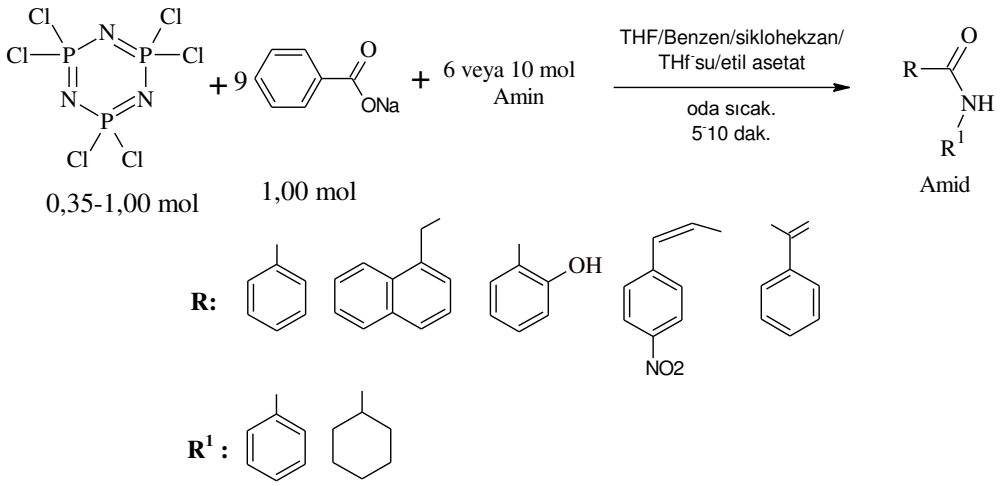
Brug'da hekzaklorosiklotrifosfazen ile gümüş trifloroasetatın tepkimesinden aynı bileşiklerin oluştuğunu belirtmiştir (Şekil 2.5) (Allcock, 1972).



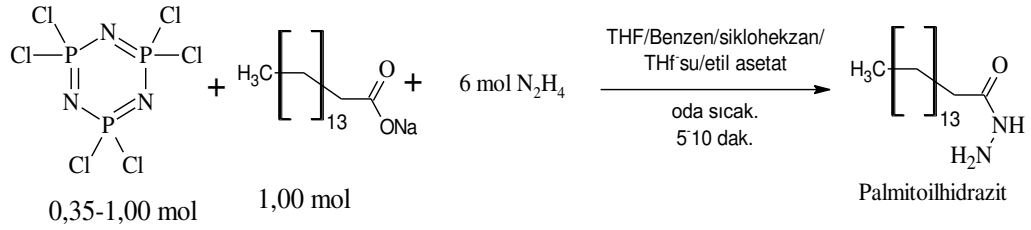
Şekil 2.5. Hezaklorosiklotrifosfazen ile gümüş trifloroasetatın tepkimesi

Caglioti, Poloni ve Rosini hekzaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asit ve tuzlarının tepkimelerini gerçekleştrimişlerdir (Caglioti ve ark., 1965). Bu çalışmada, hekzaklorosiklotrifosfazen ile α-naftilasetik asit, palmitik asit, benzok asit, salisilik asit, p-nitrosinnamik asit, 12-ketostearik asit, tiofen-2-karboksilik asit, α-fenilsinnamik asit, lithokolik asit, fenilasetik asit ve tuzlarının tepkimelerini A, B ve C olmak üzere üç farklı yöntemde gerçekleştirmişlerdir. Bu tepkimelerden organofosfazen yerine amidler ve hidrazitler elde ettiklerini belirlemişlerdir.

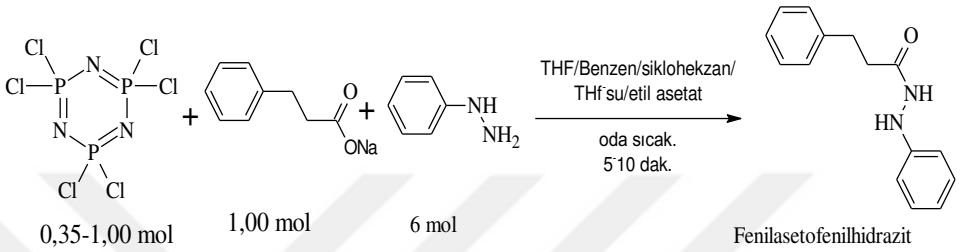
Caglioti, Poloni ve Rosini çalışmalarında, A yönteminde karboksilik asitlerin tuzları ile birlikte amin ve hidrazin kullanmışlardır. Bu yönteme ait tepkimeler Şekil 2.6, Şekil 2.7 ve Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.6. Hezaklorosiklotrifosfazen ile sodyum karboksilatların amin varlığında A yöntemiyle tepkimesi

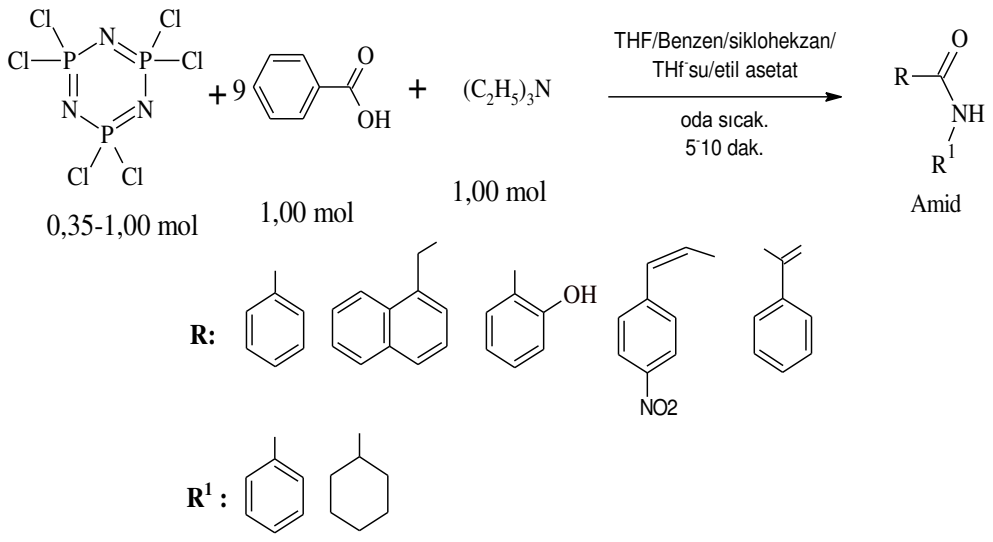


Şekil 2.7. Hezaklorosiklotrifosfazen ile sodyum karboksilatların hidrazin varlığında A yöntemiyle tepkimesi



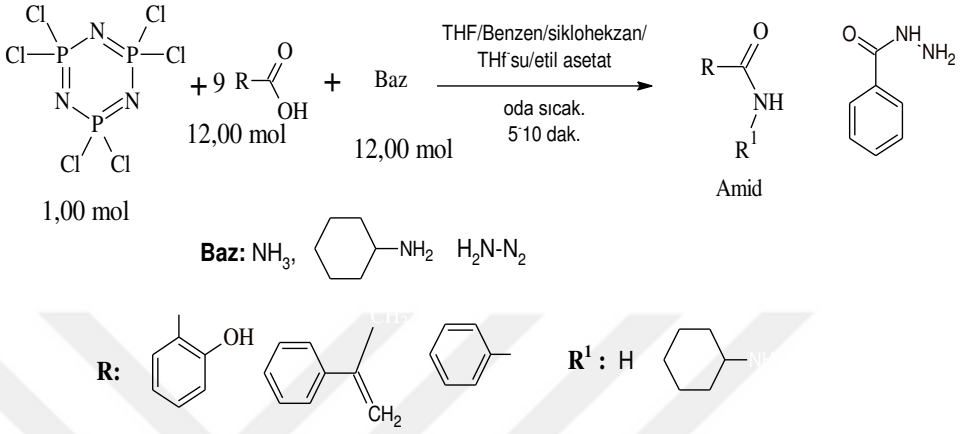
Şekil 2.8. Hezaklorosiklotrifosfazen ile sodyum karboksilatların fenilhidrazin varlığında A yöntemiyle tepkimesi

Caglioti, Poloni ve Rosini çalışmalarında, B yönteminde karboksilik asitle ile birlikte trietilamin kullanmışlardır. Bu yönteme ait tepkimeler Şekil 2.9'da görülmektedir.



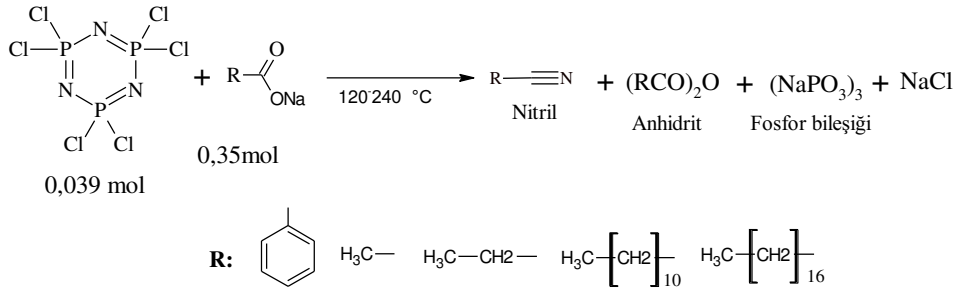
Şekil 2.9. Hezaklorosiklotrifosfazen ile karoksilik asidin trietilamin varlığında B yöntemiyle tepkimesi

Caglioti, Poloni ve Rosini çalışmalarında, C yönteminde karboksilik asitle ile birlikte amonyak, amin ve hidrazin kullanmışlardır. Bu yönteme ait tepkimeler Şekil 2.10'da görülmektedir.



Şekil 2.10. Hezaklorosiklotrifosfazen ile karoksilik asidin C yöntemiyle tepkimesi

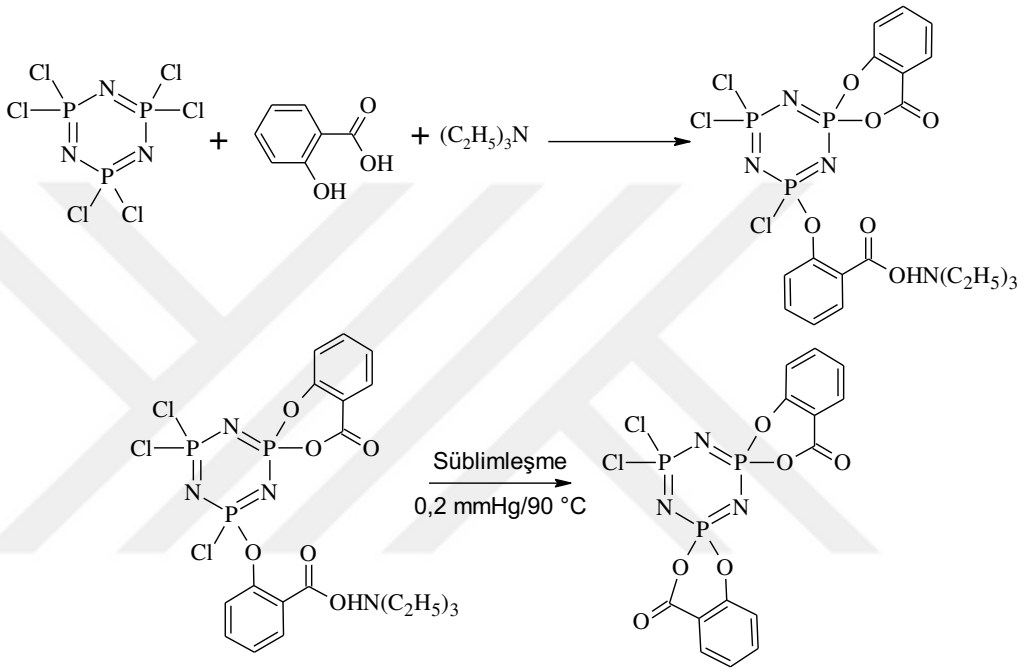
Yokoyama, Cho ve Aida hekzaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asitlerin tuzlarının tepkimelerini çalışmışlar ve bu çalışmayı 1963 yılında yayınlamışlardır (Yokoyama ve ark., 1963). Bu çalışmada karboksilik asit tuzu olarak sodyum benzoat, sodyum asetat, sodyum propanoat, sodyum dodekanoat ve sodyum oktadekanoat kullanılmıştır. Tepkimelerin hepsinde nitril, anhidrit, sodyum trimefosfat ve sodyum klorür oluştuğu belirlenmiştir ve tepkimelere ait genel denklem Şekil 2.11'de görülmektedir.



Şekil 2.11. Hezaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asidin tuzlarının tepkimesi

Walsh ve Derby 1975 yılındaki çalışmasında, organosiklotrifosfazenl elde etmek için hekzaklorosiklotrifosfazen ile salisilik asidin tepkimesini trietilamin

varlığında THF çözücüsünde gerçekleştirmişlerdir (Walsh ve ark., 1975). Bu çalışmada, beklenen bileşik olmasa da organosiklotrifosfazen elde ettiklerini belirtmişlerdir (Şekil 2.12). Daha önceki çalışmalarda oluştuğu belirlenen nitril ve anhidrit, bu çalışmada bu iki bileşiğin oluşmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonunda, araştırmacılar bu tür yeni fosfazen türevlerinin oluşturulması hekzaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asitlerin tuzlarının tepkime mekanizmasının ortaya çıkarılmasını sağlayacağını ümit etmişlerdir.



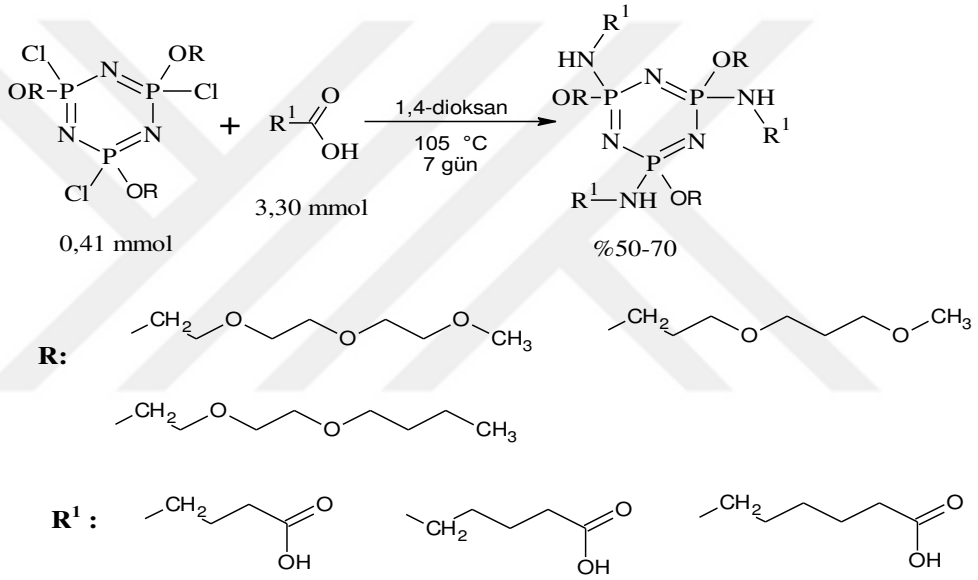
Şekil 2.12. Hezaklorosiklotrifosfazen ile salisilik asidin tepkimesi

Bu çalışmalardan sonra halofofazenlerle karboksilik asit ve tuzlarının tepkimelerine ilişkin herhangi bir çalışma 2010 yılına kadar yapılmamıştır. 2010 yılında Uslu ve Güvenaltın halojen bağlı organosiklotrifosfazen ile 4-amino-butirik asit, 5-amino-pentoik asit ve 6-amino-hekzanoik asidin tepkimesini gerçekleştirmişleridir (Uslu ve ark., 2010). Bu tepkimede amin grubu taşıyan karboksilik asitlerin fosfazen halkasına karboksil grubu yerine amino grubundan bağlandığını belirlemişlerdir. Çalışmaya ait tepkime Şekil 2.13'de verilmiştir.

Yapılan çalışmalardan da görüldüğü gibi karboksilik asitlerden organosiklotrifosfazenlerin oluştuğu belirlenememiştir. Fakat, bir çalışmada organofosfazen sentezlendiği belirtilmesine rağmen bu çalışmadan sonra da başka bir

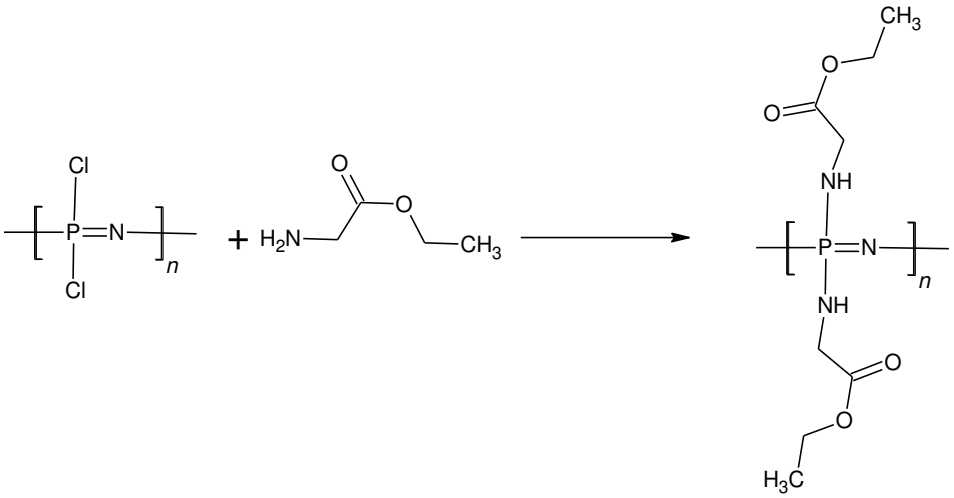
çalışma yapılmamıştır. Eğer Walsh ve Derby çalışmasındaki gibi organofosfazen sentezlenmiş olsa idi, çok sayıda karboksilik asit türevinden yeni organofosfazenler elde edilirdi.

Literatürdeki çalışmalarda karboksilik asit taşıyan α-aminoasitler ile halofosfazenlerin tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların tamamında α-aminoasitteki karboksilik asit grubu fosfazen yapısını bozar gerekçesiyle tepkimeden önce karboksilik asit estere dönüştürülmüştür. Aşağıda bu konuda yapılmış bazı çalışmalar ayrı ayrı verilmiştir.

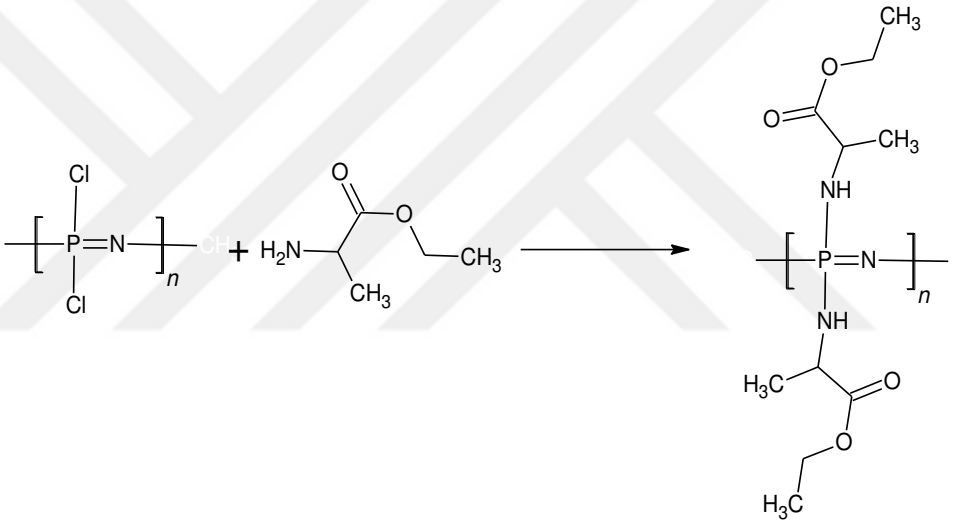


Şekil 2.13. Halojen bağlı organosiklotrifosfazen ile amino karboksilik asitlerin tepkimesi

Yapılan bir çalışmada poli(dikloro)fosfazen ile α-aminoasit olan alanin ve glisinin etil esterlerinin tepkimelerinde poliorganofosfazen elde etmişlerdir (Duan ve ark.; 2013). Şekil 2.14 ve 2.15'ten görüldüğü gibi tepkimeden önce amino asitlerin asit grubu estere dönüştürülmüştür.

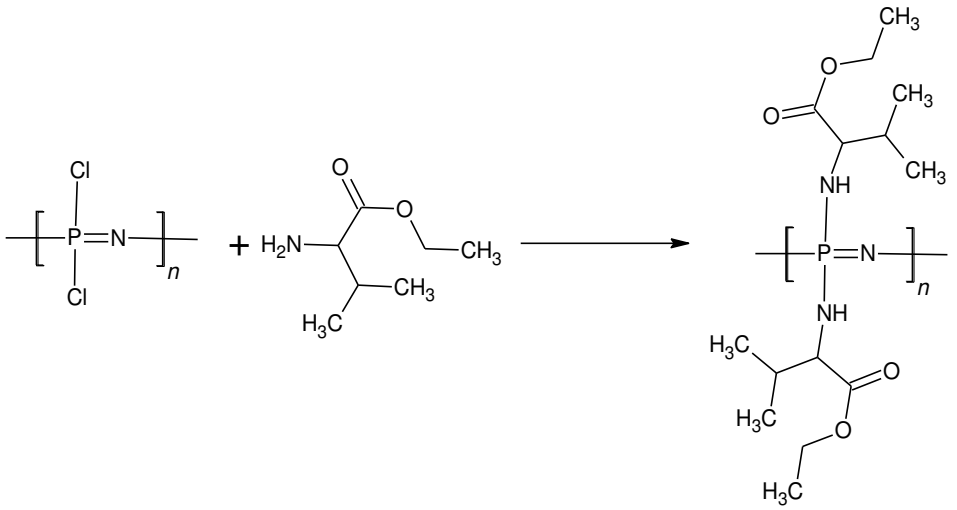


Şekil 2.14. Poli(dikloro)fosfazenle glisinin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi

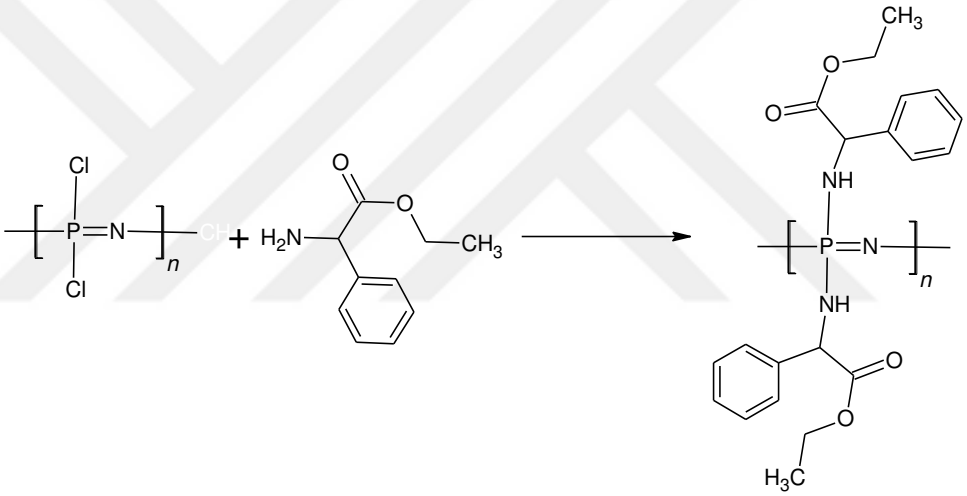


Şekil 2.15. Poli(dikloro)fosfazenle alaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi

Yapılan bir çalışmada poli(dikloro)fosfazen ile glisinin, alanin, valin ve fenilalanin α-aminoasitlerin esterlerinin tepkimelerinden organofosfazen elde etmişlerdir (Baillargeon ve ark.; 2014). Yine bu tepkimelerde de amino asitler önce estere dönüştürülmüştür (Şekil 2.16 ve 2.17) .

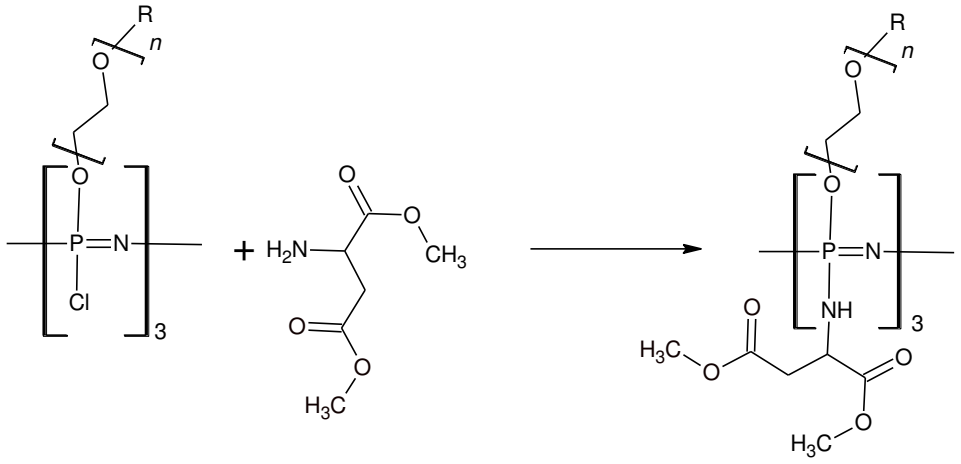


Şekil 2.16. Poli(dikloro)fosfazenle valaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi



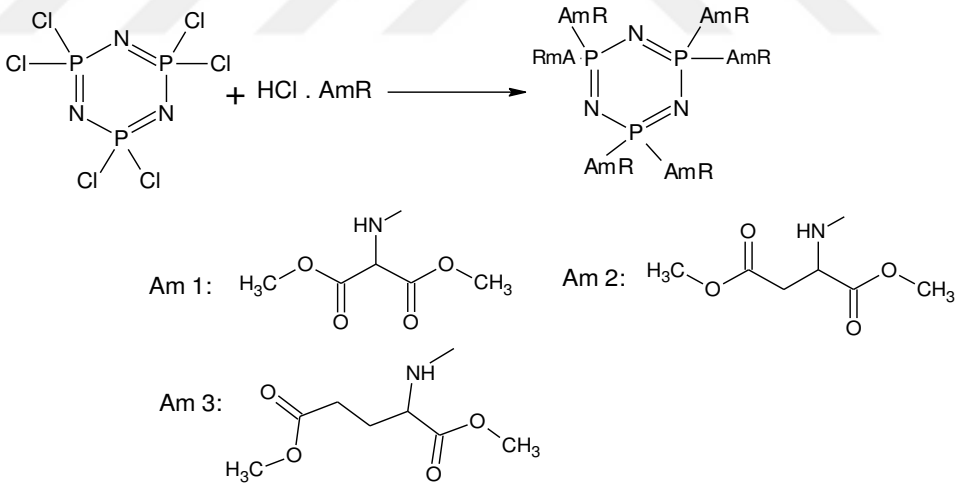
Şekil 2.17. Poli(dikloro)fosfazenle fenialaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi

Yapılan diğer bir çalışmada poli(etilen glikol) taşıyan organosiklotrifosfazen ile α-aminoasit olan L-aspartik asidin esterin tepkimesinden organosiklotrifosfazeni Şekil 18'deki gibi elde edilmiştir (Song ve ark.; 2003).



Şekil 2.18. Organohalosiklotrifosfazen ile L-aspartik asidin esterininin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi

Cho ve ark. yaptığı bir çalışmada ise hekzaklorosiklotrifosfazen ile dikarboksilik asit esterleri olan aminomalonat, aspartat ve glutamatın tepkimelerinden tam susbtitüe organosiklotrifosfazen elde etmişlerdir (Cho ve ark.; 1999). Bu tepkimelerde de amino asitler önce estere dönüştürülmüştür (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile amino dikarboksil asit esterlerinin tepkimesinden organofosfazen sentezi tepkimesi

Organosiklotrifosfazenlerin çoğu, nükleofilik davranış gösteren bileşiklerle, nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi verebilen hekzaklorosiklotrifosfazen kullanılarak üretilir (Allen ve ark., 1870; Bulloch ve ark., 1979; Baroli ve ark., 1999Begeç ve ark., 2000; Allcock ve ark., 2001; Brown ve ark., 2001; Gümüşderelioğlu ve ark., 2002; Zhu ve ark., 2008). Bu fosfazenlerin çoğunluğunun değişik amin (Koçak ve

ark., 2015), alkol (Orme ve ark., 2013), organolityum (Allcock ve ark., 1987), fenol (Aslan ve ark., 2017) ve Grignard (Aslan ve ark., 2003) gibi bileşiklerden sentezlendiği gözlemlenmiştir. Karbosilik asitler ile hekzaklorosiklotrifosfazen tepkimelerine çok çalışılmasına karşın, literatürden bildiğimiz kadarıyla karbosilik asitlerden hekzaklorosiklotrifosfazen üretimine çok nadir veya hiç rastlanılmamaktadır (Allcock ve ark., 1972).

Organosiklotrifosfazenin karboksilik asit yapısının varlığına rağmen oluştuğu ve fosfazen halkasına organik grubun amin grubundan bağlandığını rapor edilmiştir (Uslu ve ark., 2010). Diğer taraftan, aynı araştırma grubunun 2017'de yaptıkları başka bir çalışmada karboksikilik asit içeren aminler ile hekaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonu neticesinde karboksilik asit estere çevrilmiştir (Uslu ve ark., 2017).

Tez çalışması konusuyla ilgili çalışmalar incelendiğinde karboksilik asidin bağlandığı bir organofsofazen dahi tespit edilememiştir. Bu yüzden çalışmamız sıradan bir sentez çalışmasında ziyade fosfazen-karboksilik asitlere ilişkin bilgileri ortaya çıkarma özeliğine sahiptir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

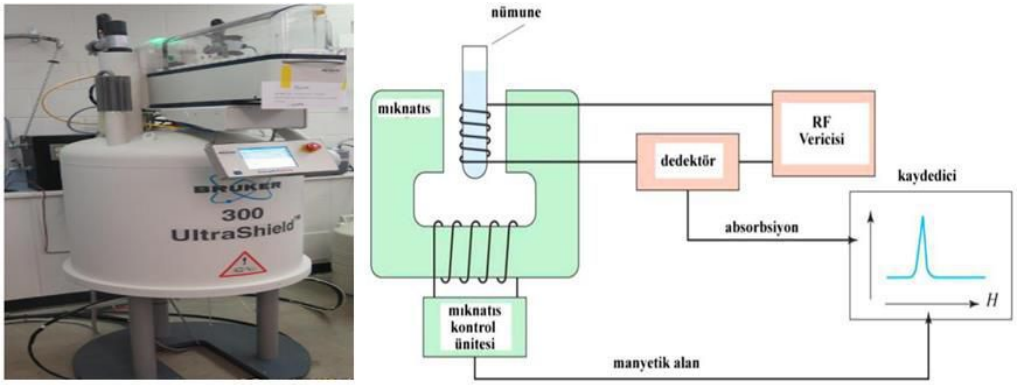
Bileşiklerin sentezinde ve saflaştırılmasında tetrahydrofuran (THF), diklorometan (CH_2Cl_2), aseton (CH_3O_6), alkol ($C_nH_{2n+1}OH$) ve n-hekzan (n-C_6H_{14}) çözücüleri kullanıldı. Bütün tepkimeler oda sıcaklığında ve oda atmosferinde gerçekleştirildi.

Organosiklotrifosfazenlerin sentezinde kullanılan hekzaklorosiklotrifosfazen $(NPCl_2)_3$, trietilamin ($C_6H_{15}N$), 4-bromo-benzoik asit, 2-bromo-benzoik asit, 4-kloro-benzoik asit, 2-kloro-benzoik asit ve 4-formil-benzoik asit Sigma-Aldrich firmasından satın alındı ve hiç bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Tepkimelerde elde ettiğimiz bileşiklerin saflaştırılmasında ince tabaka ve kolon kromatografisi yöntemleri kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen organik bileşiklerin kimyasal yapılarının analizi için, en güçlü ve en temel tekniklerden biri olan nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopi cihazı (Bruker 300 MHz Ultra shield TM, Şekil-3.1) kullanıldı. Bu cihaz çeşitli çekirdeklerin (^1H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F ve ^{31}P) çalışılmasında kullanılabilir. NMR, bir manyetik çekirdği incelemek için onun manyetik momentini dışardan kuvvetli bir manyetik alanla aynı doğrultuya getirdikten sonra onların manyetik momentlerinin yönelmesini bir elektromanyetik dalga etkisiyle bozma prensibine göre çalışır. Genelikle, elde edilen spekrumlarda gözlemlenen sinyallerin sayısı kaç değişik proton olduğunu, sinyal pozisyonundaki kaymalar protonların ne kadar perdelendiğini, sinyal şiddetleri aynı tip protonlardan kaç tane olduğunu ve sinyallerin yarılması komşu atomlar üzerinde kaç adet proton olduğunu gösterir. Bu

çalışmadaki örneklerin analizleri oda sıcaklığında ve 0-200 ppm aralığında yapılmıştır.



Şekil 3.1. NMR spektroskopi cihazı ve cihaz ölçüm diyagramı

Elde edilen numünelerin Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizleri için Perkin Elmer FTIR-UATR-two cihazı kullanıldı (Şekil-3.2). Bu analiz organik kimya için önemli olup genellikle kimyasal analizler için kullanılır. Kızılötesi absorbsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisi olup, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından IR (kızılötesi) ışınları soğrulur. Bu metod ile moleküllerarası bağların karakterizasyonu yapılabilir. Bununla beraber katı, sıvı ve gaz yada çözelti formundaki organik bileşiklerin fonksiyonel grupları, bileşiklerin aynı yapıya sahip olup olmadıkları, organik yapı içerisindeki bağların durumu, bağlanma yerleri ve incelenen organik yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı bu analiz ile rahatlıkla saptanabilir. Buna ilave olarak, biyokimyasal olan karbonhidratlar, fosfolipitler ve aminoasit v.b. yapı analizlerinde de FTIR analiz spektroskopisi belirleyicidir.



Şekil 3.2. Perkin Elmer FTIR-UATR-two cihazı

FTIR-UATR (ultra zayıflatılmış toplam yansıma) soğurma bantlarının dalga boylarında zayıflatmaya sebep olarak daha az çaba ve örnek kalınlığından bağımsız olarak absorpsiyonu çok yüksek olan farklı örneklerin spektrum analizlerine imkan sağlar. Bu çalışmada örneklerin FTIR-ATR analiz soğurma spektrumları oda sıcaklığında 450-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alındı.

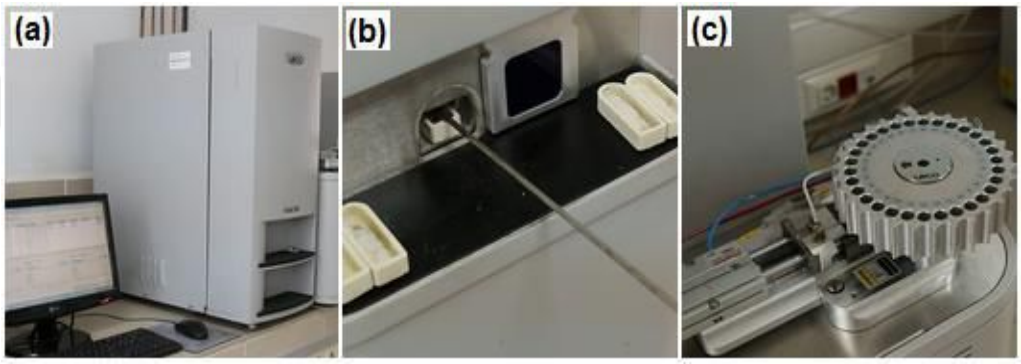
Bu çalışmadaki bileşiklerin erime noktası belirlenmesi için Electrothermal IA9200 cihazı kullanıldı (Şekil-3.3).



Şekil 3.3. Electrothermal IA9200 cihazı

Elemental analiz (H, C, N ve S) için şekil-3.4'teki cihaz kullanıldı (LECO, CHNS-932, ODTÜ Merlab). Bu cihaz ile çeşitli kimyasallar, ilaçlar, reçineler, plastikler ve homojen olan bütün organik bileşiklerin mikro analizi yaklaşık 1-10 mg sıvı ve katı bileşikler için alınabilinmektedir. Analiz süreleri karbon, hidrojen, kükürt

ve azot için toplam maksimum 3 dk. sürmektedir. Örneklerdeki CHNS element yüzde oranları yüksek sıcaklıkta yanma (1000-1500) yoluyla belirlenmektedir. Kalay veya gümüş kapsüllere yerleştirilen 2 mg'lık numuneler, örnek yükleme kısmına yerleştrildikten sonra oksijenle buluşup yanıp kül olmaktadırlar. Analiz yapılacak numunelerin önceden arıtılıp elenmiş olması sonuçların güvenirliğini ve doğruluğunu arttıracaktır. Bu ölçümlerde bilindiği gibi karbon, hidrojen ve kükürt kızılötesi soğurma dedektörü, azot ise termal iletkenlik sensörü ile tayin edilmektedir. Uygulama alanları çeşitli inorganik maddelerde ve polimer de H, C, N, S analizi ve fuel oilde kükürt analizlerini kapsamaktadır.



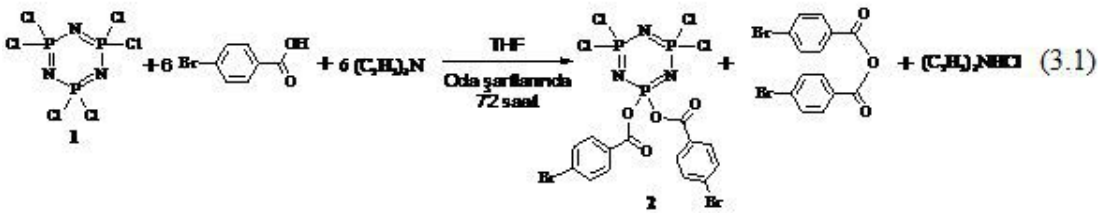
Şekil 3.4. Elementel analiz cihazı (a), örnek yerleştirme birimi (b) sıcaklık kontrol ve sensör birimi (c)

3.2. Genel Yöntem

100 ml'lik tek boyunlu cam balona hezaklorosiklotrifosfazen (0,25 gr; 0,719 mmol) ve $(C_2H_5)_3N$'in (1,20 mL; 8,629 mmol) THF (30 mL) karışımına benzoik asit türevi (8,628 mmol) ilave edildi. Tepkime üç gün (72 saat) oda şartlarında manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Tepkime süresi sonunda karışım süzüldü ve süzülerek ayrılan beyaz trietilamonyum klorür $[(C_2H_5)_3NHCl]$ tuzu oda şartlarında kurutuldu. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra ince tabakada belirlenen çözücü karışımında (CH_2Cl_2:n-hekzan:5/1) karışım halindeki madde kolon kromatoğrafisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma işleminden sonra kolondan gelen ilk maddenin benzoik asit türevinin anhidridi ve benzoik asidin türevinin karışımı olduğu anlaşıldı. Bu karışımdan sonra gelen maddenin organosiklotrifosfazen türevi (**2, 3, 4, 5, 6**) olduğu belirlendi. Ayrıca, tepkimeden katı olarak elde edilen beyaz katı

olan trietilamonyum klorür [$(C_2H_5)_3NHCl$] 0,196 gr elde edildi (teorik miktar: 0,198 gr).

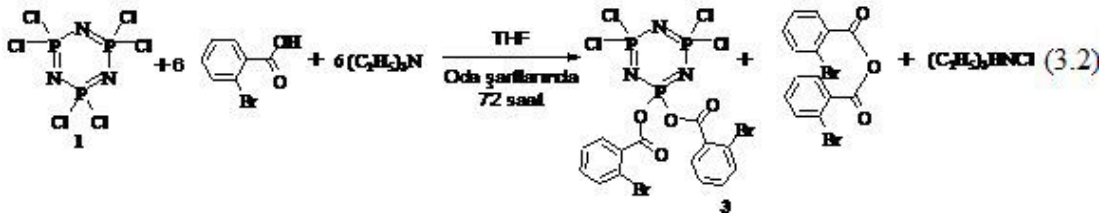
3.2.1. 2,2-di(4-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin(2) sentezi



(3.1)

Bileşik **2** 4-bromo-benzoik asitten (1,734 gr; 8,628 mmol) elde edildi. Bu tepkimeden elde edilen organosiklotrifosfazenin 2,2-di(4-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (**2**) olduğu belirlendi. Beyaz bir katı olan ve oda şartlarında kararlı yapıya sahip olan 2,2-di(4-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen %15 verimle elde edildi (e. n.:185 ºC).

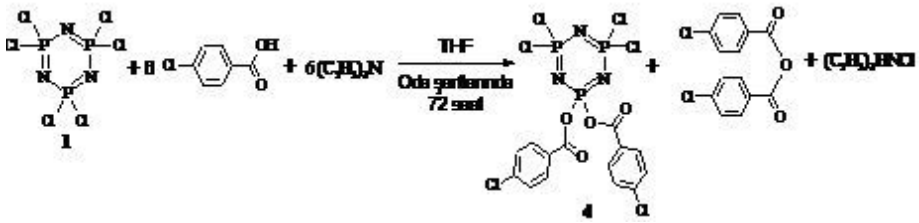
3.2.2. 2,2-di(2-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin(3) sentezi



(3.2)

Bileşik **3** 2-bromo-benzoik asitten (1,734 gr; 8,628 mmol) elde edildi. Bu tepkimeden elde edilen organosiklotrifosfazenin 2,2-di(2-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (**3**) olduğu belirlendi. Beyaz bir katı olan ve oda şartlarında kararlı yapıya sahip olan 2,2-di(2-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen %15 verimle elde edildi (e. n.:179 ºC).

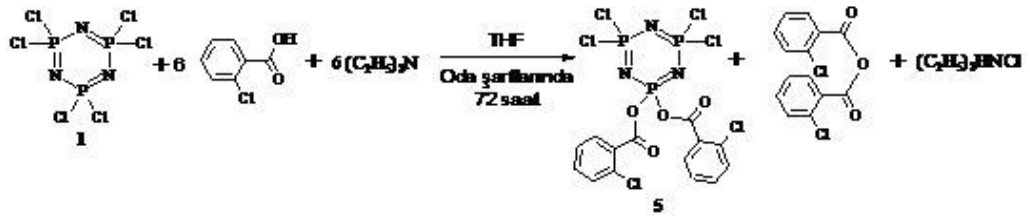
3.2.3. 2,2-di(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin(4) sentezi



(3.3)

Bileşik **4** 4-kloro-benzoik asitten (1,351 gr; 8,628 mmol) elde edildi. Bu tepkimeden elde edilen organosiklotrifosfazenin 2,2-di(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (**4**) olduğu belirlendi. Beyaz bir katı olan ve oda şartlarında kararlı yapıya sahip olan 2,2-di(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen %15 verimle elde edildi (e. n.:167 ºC).

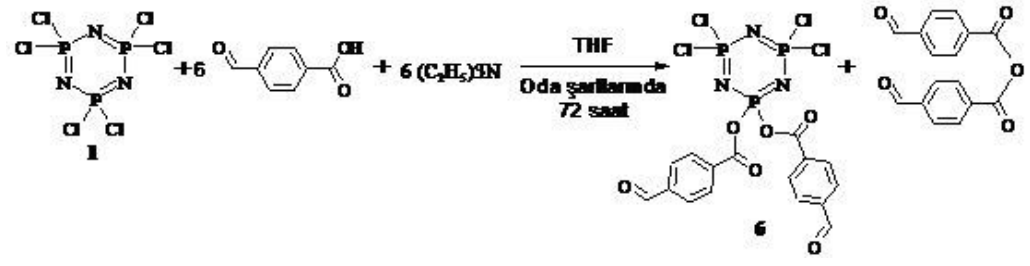
3.2.4. 2,2-di(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin(5) sentezi



(3.4)

Bileşik **5** 2-kloro-benzoik asitten (1,351 gr; 8,628 mmol) elde edildi. Bu tepkimeden elde edilen organosiklotrifosfazenin 2,2-di(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (**5**) olduğu belirlendi. Beyaz bir katı olan ve oda şartlarında kararlı yapıya sahip olan 2,2-di(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen %15 verimle elde edildi (e. n.:147 ºC).

3.2.5. 2,2-di(4-formil-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin (6) sentezi



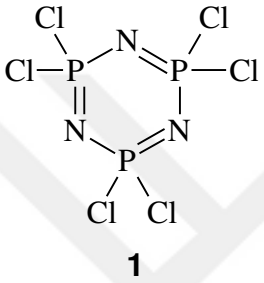
(3.5)

Bileşik **6** 4-formil-benzoik asitten (1,300 gr; 8,628 mmol) elde edildi. Bu tepkimeden elde edilen organosiklotrifosfazenin 2,2-di(4-formil-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (**6**) olduğu belirlendi. Beyaz bir katı olan ve oda şartlarında kararlı yapıya sahip olan 2,2-di(4-formil-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen %15 verimle elde edildi (e. n.:155 ºC).

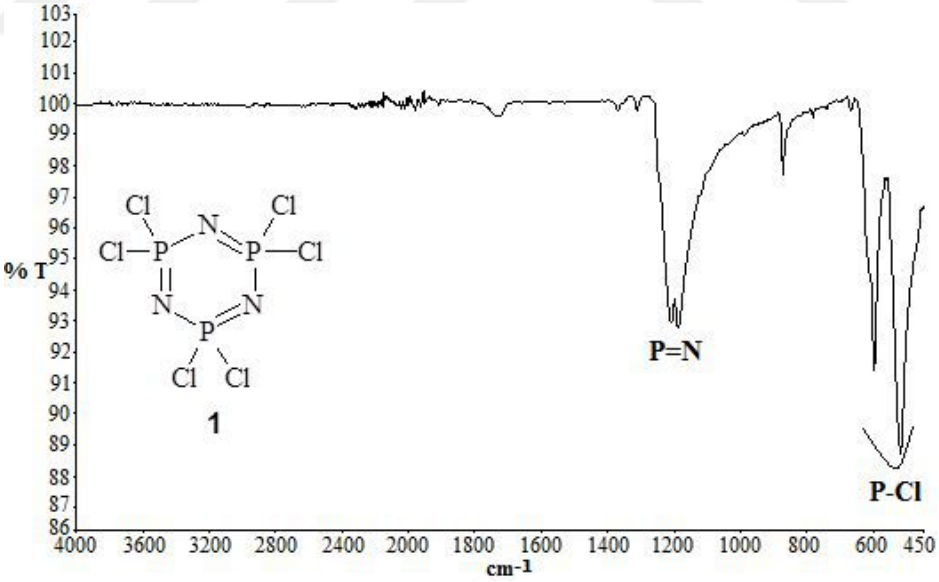
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)

Reaksiyonu incelenen hekzaklorosiklotrifosfazen $(NPCl_2)_3$ (**1**) beyaz bir katı bileşiktir. Hazır olarak satın alınan bileşik **1**'in IR ve ^{31}P-NMR spektrumları Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de görülmektedir.



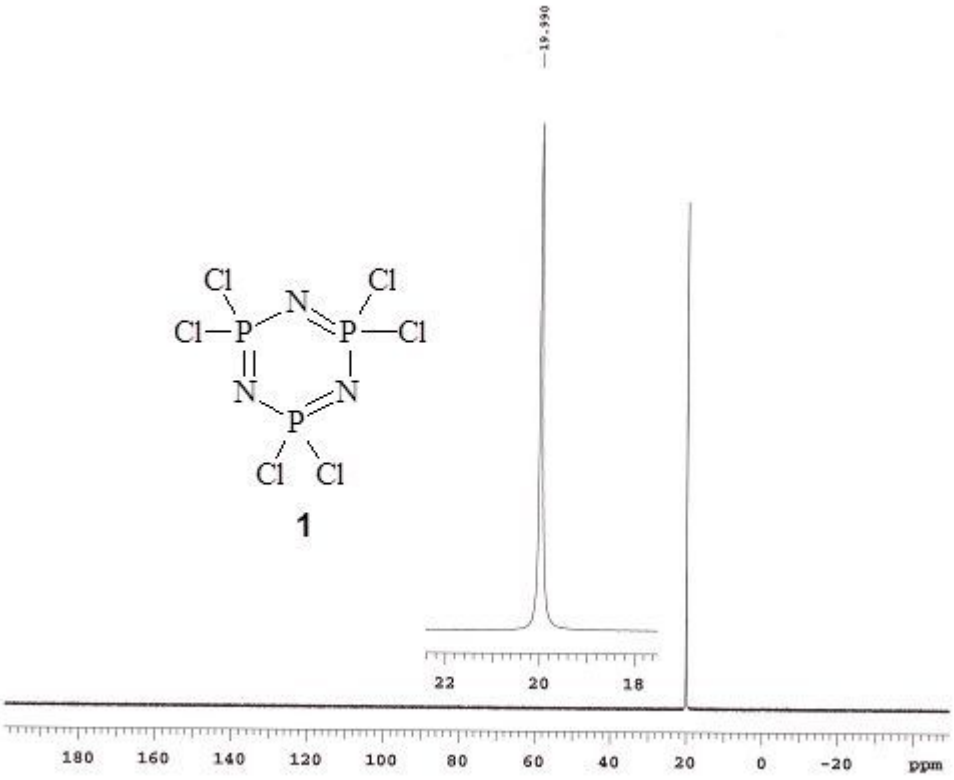
Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı



Şekil 4.2. Bileşik **1**'in IR spektrumu

Bileşik **1**'in IR spektrumunda, 1210 ve 1189 cm^{-1}de P=N, 874 cm^{-1}de P-N-P, 599 ve 519 cm^{-1} de P-Cl bağlarına ait pikler görüldü (Allcock, 1972). Bu piklerden

başka spektrumda pik görülmemesinden ve bileşik **1**'in yapısındaki bağlara ait piklerin varlığından satın alınan bileşik **1**'in saf olduğu anlaşıldı.

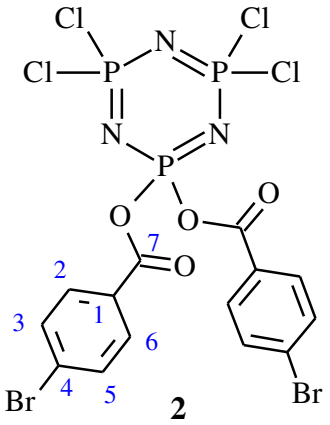


Şekil 4.3. Bileşik **1**'in ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **1**'in ^{31}P NMR spektrumunda 19,99 ppm'de tekli bir pik görüldü. Bu spektrumdan bileşik **1**'in yapısında bir fosfor veya kimyasal çevresi aynı fosforlar olduğu anlaşılmaktadır. Bu spektrumda daha başka bir pik görülmemesinden satın alınan bileşik **1**'in saf olduğuna karar verildi.

4.2. 2,2-di(4-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (2)

Tepkimede oluşan bileşiklerin yapısı IR, NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P), elementel analiz ve oluşan tuzunun miktarının belirlenmesine ait gravimetrik analiz yöntemleriyle ile belirlendi. Tepkimede oluşan bileşikler organosiklotrifosfazen, 4-bromo-benzoik anhidrid ve trietilamonyum klorürdür. Elde edilen bileşik **2**'ye ait analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verildi. Analizlere ait spektrumlar da Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görülmektedir.



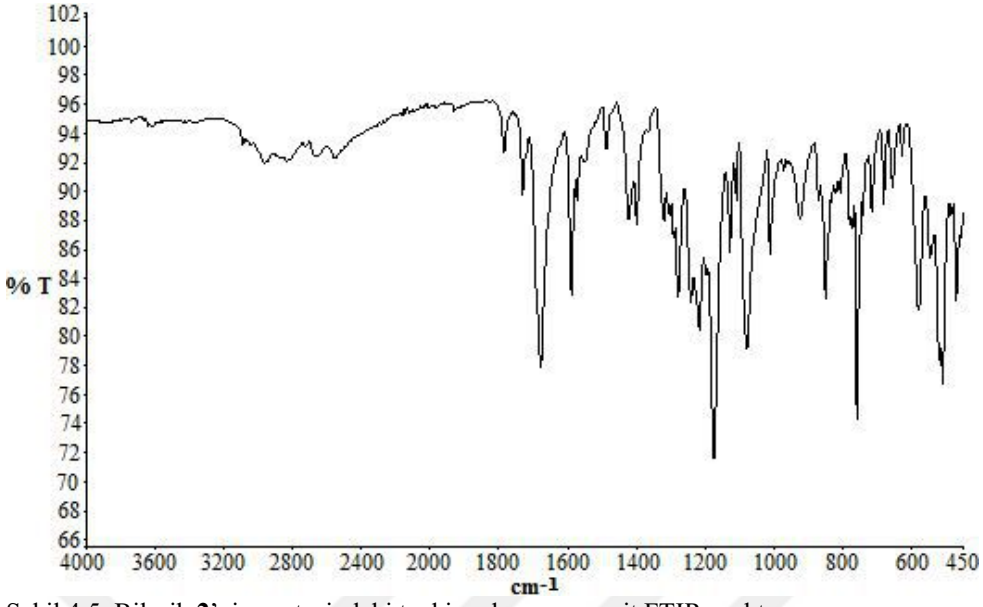
2

Şekil 4.4. Bileşik **2**'nin açık yapısı

Tepkime neticesinde oluşan ve süzülerek ayrılan trietilamonyum klorür tuzu oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldı. Elde edilen tuz miktarının 0,196 gr olduğu belirlendi. Bu tuzun miktarının bileşik **1**'deki iki klorün yer değiştirmesi neticesinde oluşan tuza karşılık geldiği belirlendi. 0,25 gr bileşik **1** kullanıldığında ve iki klor yer değiştirdiğinde teorik olarak 0,198 gr trietilamonyum klorür oluşmaktadır. Bu gravimetrik analiz sonucunun değerlendirilmesi neticesinde fosfazen halkasına iki 4-bromo-benzoik asit grubunun bağlandığını göstermektedir. Fakat, fosfazen halkasına bağlanan organik grubun hangi fosfora veya fosforlara bağlandığını belirlemek mümkün değildir.

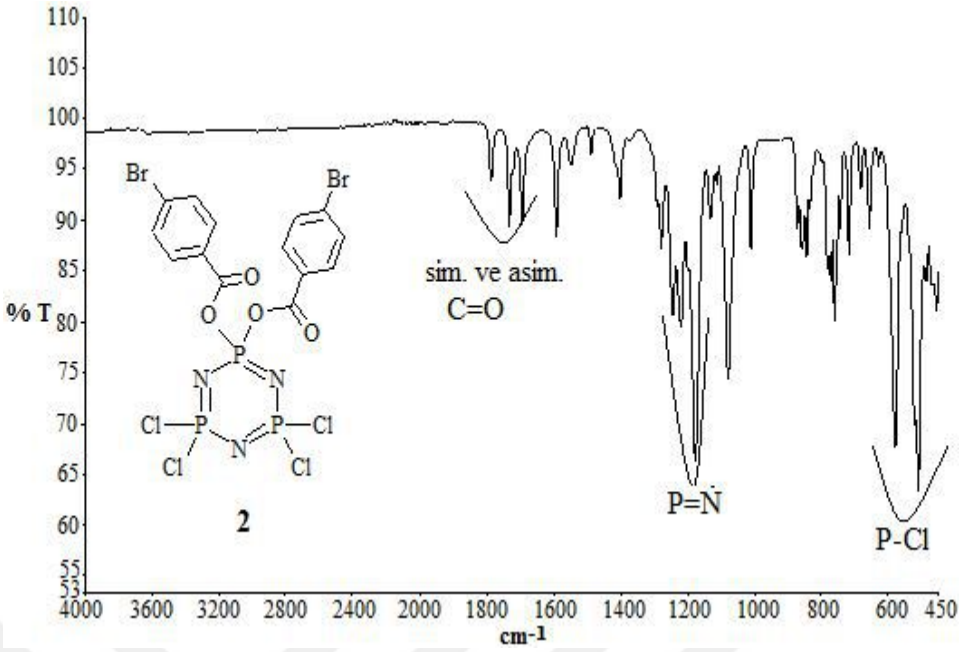
Çizelge 4.1.Bileşik **2**'nin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	**NMR (ppm)**			**Elementel Analiz**		
	^{1}H	**^{13}C**	**^{31}P**	**Element**	**Teorik(%)**	**Deneysel(%)**
1787, 1733, 1715, 1694 (sim. ve asim. C=O) 1245, 1220, 1177 (P=N), 1013 (P-OCO), 872, 857, 845 (P=N-P) 579, 510 (P-Cl)	7.96 (H2 ve H6, ikili, ş) 7.69 (H3 ve H5, ikili, ş) 3.20 (aseton-D de H_2O) 2.15 (aseton-D de aseton)	162,38 (C7, ikili) 131,90(C2 ve C6) 131,81(C3 ve C5) 129,48 (C1, ikili) 128.15(C4)	20,15 (ikili) -11,90 (üçlü)	C	24,85	18,98
				H	1,19	1,577
				N	6,21	7,061
				Molekül Ağırlığı	676,772	



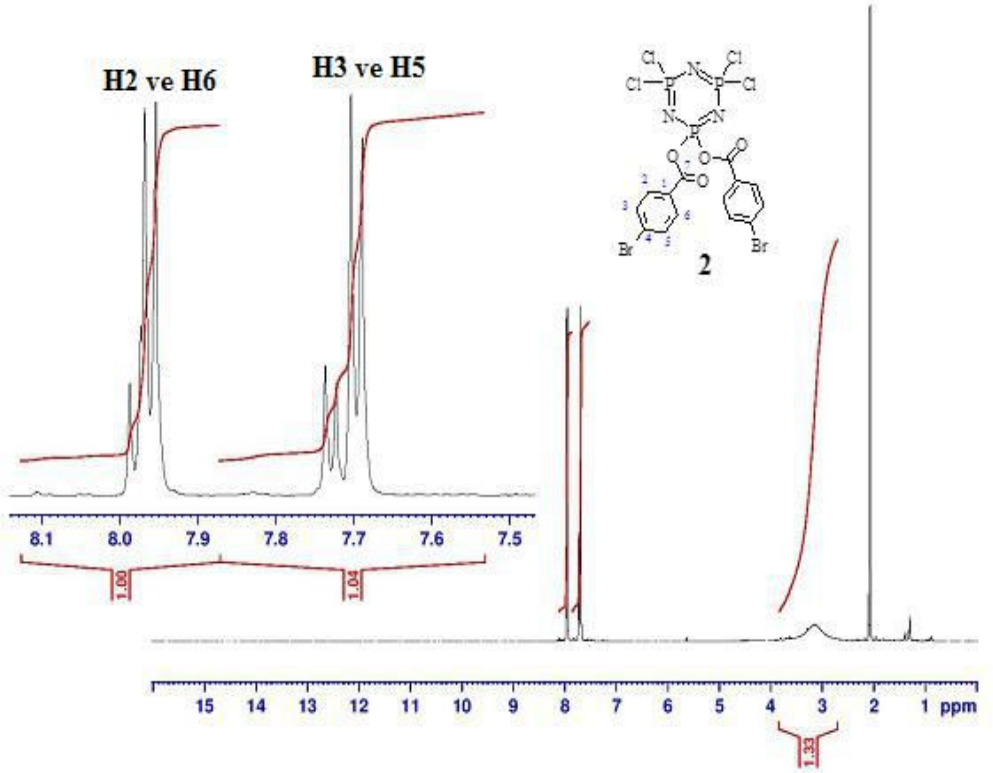
Şekil 4.5. Bileşik **2**'nin sentezindeki tepkime karışımına ait FTIR spektrumu

Şekil 4.5'de görünen FTIR spektrumu, bileşik **2**'nin saflaştırma işlemi öncesindeki karışıma aittir. Bu spektrumda bileşik için önemli olan C=O, P=N, O-C, P-OCO, P=N-P ve P-Cl bağlarına ait pikler görülmektedir. Fakat, nitril için önemli olan ve bir bileşiğin nitril olup olamadığına en iyi karar verilen IR spektrumunda 2000 ile 2200 arasında bir pik görülmedi. Karışım içerisinde yer değiştirme neticesinde oluşan organosiklotrifosfazen yapısının mevcut olduğu özellikle P-Cl bağlarına ait piklerden anlaşıldı. Bileşik **1**'e ait IR spektrumda P-Cl bağlarına ait pikler 600 ve 524 cm^{-1} 'de görülmektedir.



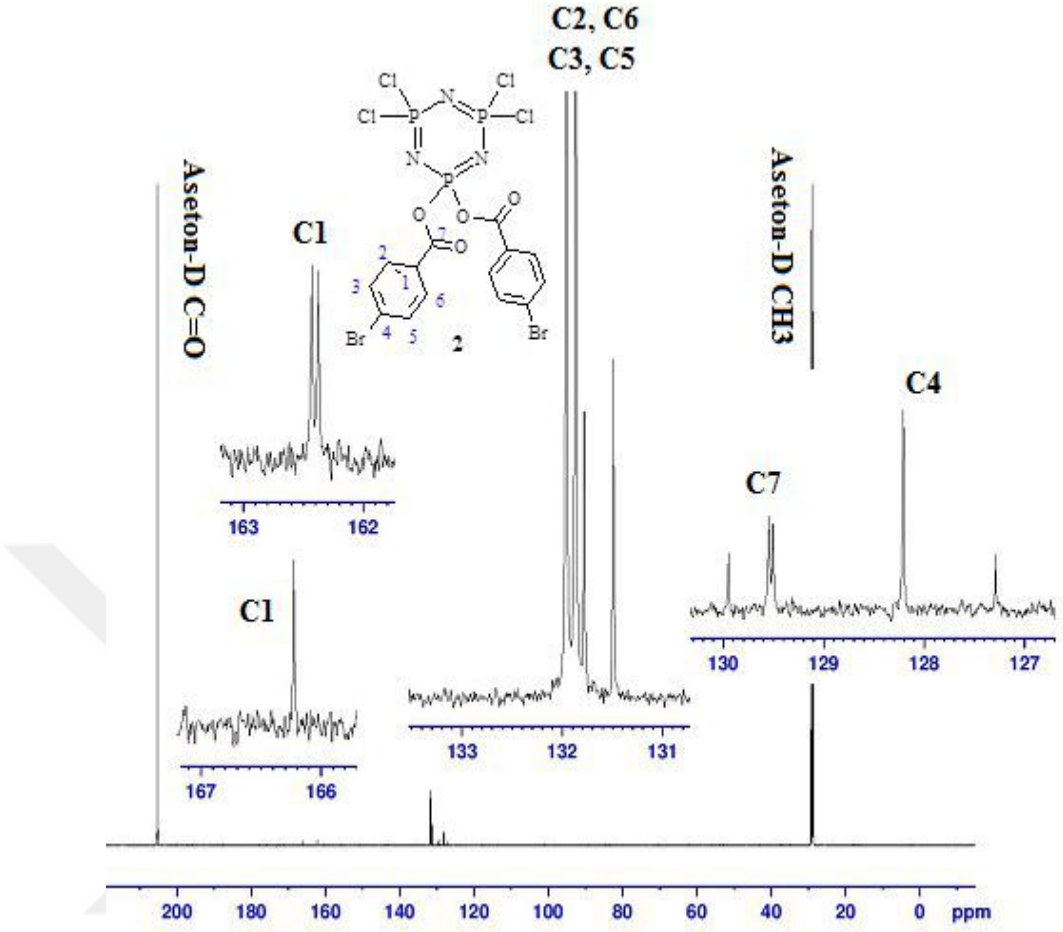
Şekil 4.6.Bileşik 2'ye ait FTIR spektrumu

Şekil 4.6'daki IR spektrum saflaştırma işleminden sonra elde edilen bileşik **2**'ye aittir. Bu spektrumda 1750 ile 1690 cm^{-1} arasında karbonil bağına ait dört pik görülmektedir. Bu karbonil pikleri yalnız organosiklotrifosfazene aittir. Çünkü bileşik içerisinde ne karboksilik asit mevcut ne de karboksilik asidin anhidridi mevcuttur. Çünkü, bileşik kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Kolonda kullanılan asit ve asidin anhidridi bileşik **2**'den önce gelmektedir. Dolayısıyla, bu karbonil bağına ait piklerin tamamı bileşik **2**'ye aittir. Bileşik **2** yapı itibariyle anhidrit yapısına benzemektedir. Bu yüzden karboniller için asimetrik ve simetrik C=O pikleri görülmesi doğaldır. Spektrumda fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N bağına ait pikler 1250 ile 1170 cm^{-1} şiddetli pikler görülmektedir. Karboksilik asitlerin fosfora bağlandığı bağa ait pik 1013 cm^{-1}'de görülmektedir. Yine fosfazen halkası için önemli olan P=N-P yapısına ait çoklu pik 870 ile 840 cm^{-1}'de görülmektedir. Fosfazen halkasındaki klorların varlığını gösteren pikler 580 ve 515 cm^{-1}'de şiddetli pik olarak spektrumda görülmektedir. Bu spektrum bileşik **2** için önerilen yapıya ait delillerden biridir.



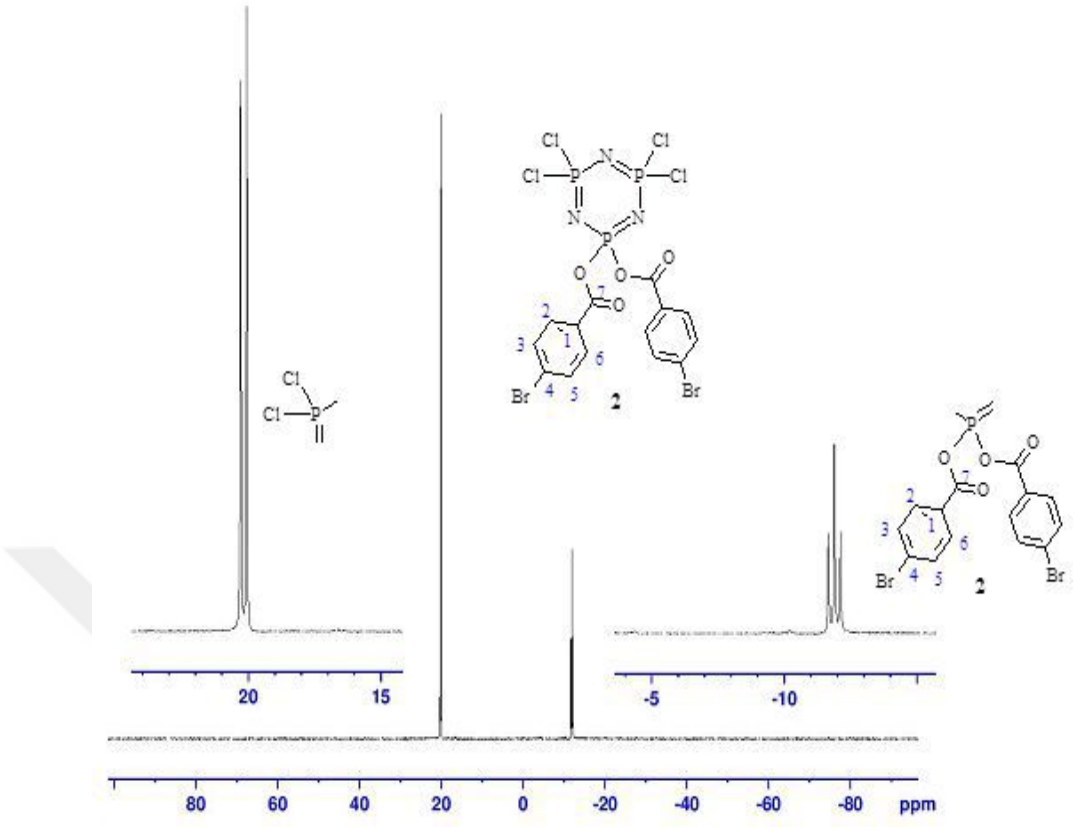
Şekil 4.7. Bileşik **2**'nin ^{1}H NMR spektrumu

Bileşik **2**'nin ^{1}H NMR spektrumunda pikler 8,10 ile 7,60 ppm arasında aromatik proton pikleri görülmektedir. Bu pikler 7,98 ppm' de zayıf ikili, 7,96 ppm' de şiddetli ikili, 7,30 ppm'de zayıf ikili ve 7,69 ppm'de şiddetli ikili olarak görülmektedir. Bileşiğin yapısında yalnız aromatik protonlar vardır. Bu protonların pikleri de ikili olarak iki pik görülmesi gerekmektedir. Spektrumdaki 3 ve 2 ppm 'deki pikler NMR çekildiği çözücü olan aseton-D içindeki su protonlarına ve aseton protonlarına aittir. Bileşiğin proton spektrumu önerilen yapıyı tam olarak desteklemektedir. Bileşik içerisinde safsızlık olmadığı spektrumdan anlaşılmıştır. Ayrıca, spektrumda 8.00 ppm den büyük kimyasal kaymalarda pik görülmemesi tepkimede fazlası kullanılan karboksilik asidin kalıntısının olmadığını net olarak göstermektedir.



Şekil 4.8. Bileşik **2**'nin ^{13}C NMR spektrumu

Bileşik **2**'nin ^{13}C NMR spektrumunda 10 karbon piki görülmektedir. Bileşik **2**'nin yapısında kimyasal çevresi farklı 5 karbon vardır ve bu karbonlara ait beş pik görülmesi gerekmektedir. Çok sayıda karbon pikinin çıkması sebebinin iki farklı nedeni vardır. Bunlardan birincisi, fosfazen halkasında aynı fosfora bağlı iki organik grubun bir birine göre asimetrik olması. İkincisi ise, fosfazen halkasına bağlı iki grubun simetrik olmasıdır. Bu iki yapıya ait pikler tabloda farklı gruplar olarak verilmiştir. Bileşiğin yapısında karbonil olduğu ve simetrik-asimetrik karbon pikleri 162,8 ppm 'de ikili olarak çıkmıştır. Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu önerilen yapıyla uyumludur.



Şekil 4.9. Bileşik **2**'nin ^{31}P NMR spektrumu

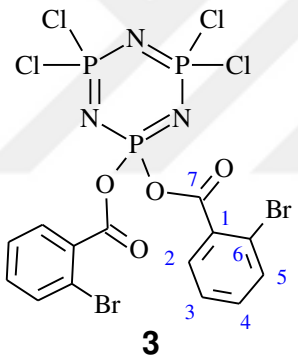
Bileşik **2**'nin ^{31}P NMR spektrumunda ikili ve üçlü iki pik görülmektedir. Spektrumda bu iki farklı pik dışında zayıfta olsa başka pik görülmemektedir. Bu spektrum, elde edilen bileşiğin tek bir organosiklotrifosfazene ait olduğunu göstermektedir. Bu şekildeki pikler iki tür organosiklotrifosfazen bileşiğinde görülür. Bunlardan birincisi, yer değişirime neticesinde fosfazen halkasında bir organik grup bağladığında. İkincisi, fosfazen halkasına iki organik grup aynı fosfora bağlandığında. Bu spektrumdan hangi tür organosiklotrifosfazen olduğunu belirlemek mümkün değildir. Ancak, bu bileşiklere ait pik değerleri bilinir ise o halde elde edilen bileşiğin hangisi olduğuna karar verilir. Bu analiz, diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde elde edilen bileşiğin fosfazen halkasına iki karboksilik asidin bağlandığını bir organosiklotrifsofazen olduğu anlaşılmıştır.

Bileşik **2**'nin elementel analiz değerleri teorik ve deneysel analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verildi. Elde edilen bileşikte elementel analiz cihazının miktarını

belirleyeceği elementler C, H ve N dir. Bu analiz sonucu teorik değerlerle kabul edilebilir sınırlar içerisinde değildir. Fakat, elde edilen sonuçlar fosfazen halkasına bir karboksilik asit grubunun bağlanmasına ait değerler de değildir. Elde edilen bu analiz sonucu bileşik **2** için önerilen yapıya daha yakındır. Eğer bu analiz sonucu diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde bileşik **2**'nin saf olmadığına veya bileşik **2**'nin önerildiği yapıda olmadığını söyelemek mümkün değildir.

4.3. 2,2-di(2-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (3)

Bileşik **3**'ün yapısı IR, NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P), elementel analiz ve oluşan tuzunun miktarının belirlenmesine ait gravimetrik analiz yöntemleriyle ile belirlendi. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verildi. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de görülmektedir.



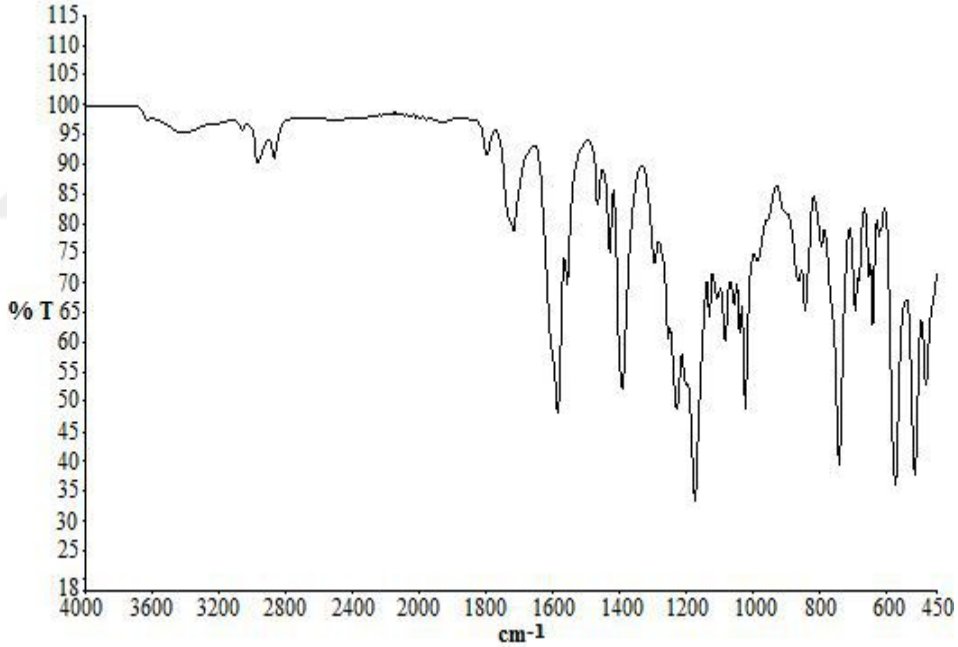
3

Şekil 4.10. Bileşik **3**'ün açık yapısı

Tepkime neticesinde oluşan ve süzülerek ayrılan trietilamonyum klorür tuzu oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldı. Elde edilen tuz miktarının 0,196 gr olduğu belirlendi. Bu tuzun miktarının bileşik **1**'deki iki klorün yer değiştirmesi neticesinde oluşan tuza karşılık geldiği belirlendi. 0,25 gr bileşik **1** kullanıldığında ve iki klor yer değiştirdiğinde teorik olarak 0,198 gr trietilamonyum klorür oluşmaktadır. Bu gravmetrik analiz sonucunun değerlendirilmesi neticesinde fosfazen halkasına iki 2-bromo-benzoik asit grubunun bağlandığını göstermektedir. Fakat, bu sonuca göre fosfazen halkasına bağlanan organik grubun hangi fosfor veya fosforlara bağlandığını belirlemek mümkün değildir.

Çizelge 4.2. Bileşik **3**'ün IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

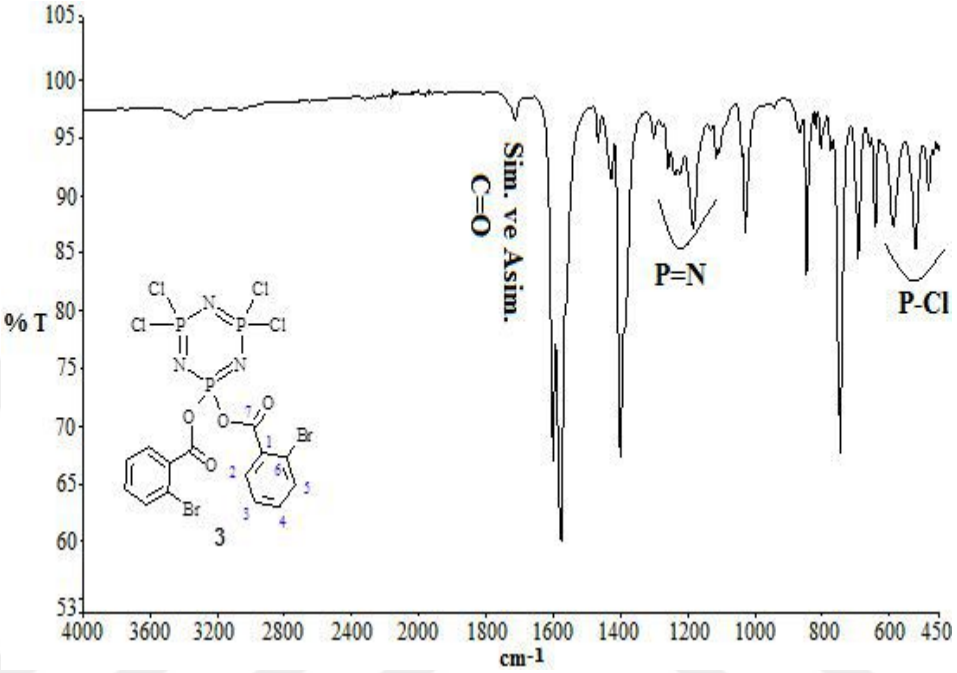
IR (cm^{-1})	**NMR (ppm)**			**Elementel Analiz**		
	^{1}H	**^{13}C**	**^{31}P**	**Element**	**Teorik**	**Deneysel**
1713 (C=O) 1601 ve 1577 1237, 1221, 1184 (P=N) 1029 (P-OCO) 846 (P=N-P) 588 ve 521 (P-Cl)	7.97 (H2, ikili, ş) 7.72 (H5, ikili, ş) 7,51 (H3, üçlü, ş) 7,48 (H5, üçlü, ş) 3.22 (aseton-D de H_2O) 2.08 (aseton-D de aseton)	162,00 (C7, ikili) 134,56(C2) 133,48(C3) 132,26(C4) 131,60 (C1, ikili) 127,66(C6)	20,10 (ikili) - 12,06 (üçlü)	C	24,85	18,01
				H	1,19	1,373
				N	6,21	7,364
				Mol Ağırlığı	676,772	



Şekil 4.11. Bileşik **3**'ün sentezindeki tepkime karışımına ait FTIR spektrumu

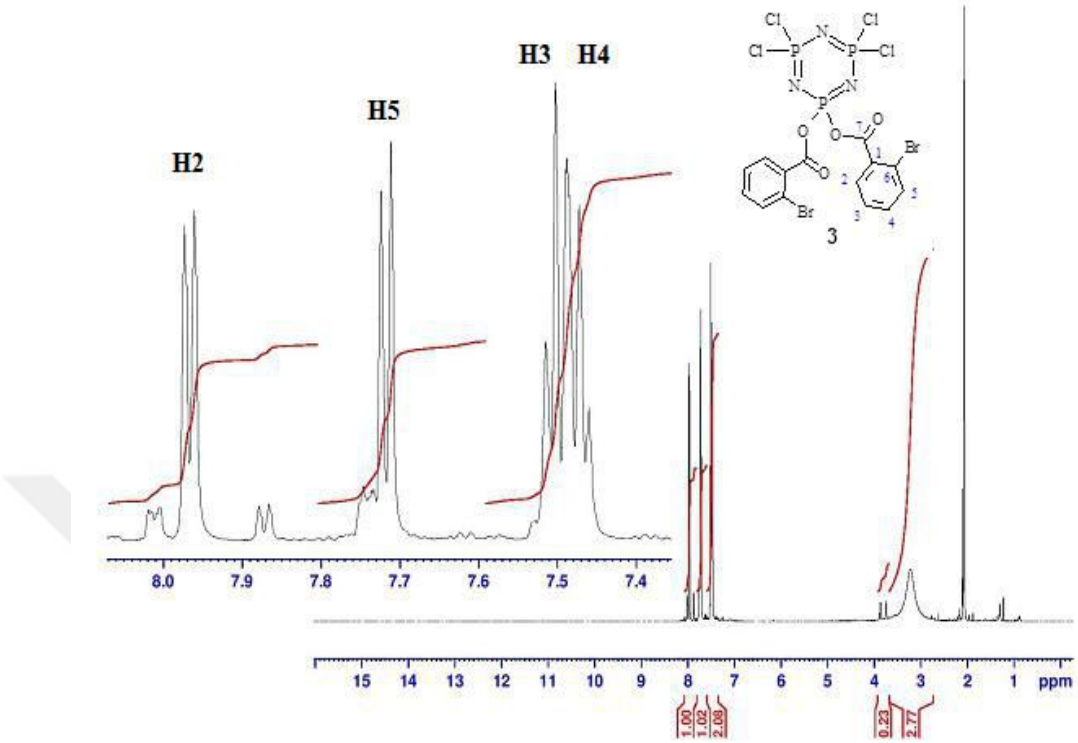
Şekil 4.11'deki FTIR spektrum, bileşik **3**'ün saflaştırma işlemi öncesindeki karışıma aittir. Bu spektrumda bileşik için önemli olan C=O, P=N, O-C, P-OCO, P=N-P ve P-Cl bağlarına ait pikler görülmektedir. Fakat, nitril için önemli olan ve bir bileşiğin nitril olup olamadığına en iyi karar verilen IR spektrumunda 2000 ile 2200 arasında bir pik görülmedi. Bu sonuç, bu çalışmada literatürdeki çalışmalardan tamamen farklı bir sonuçtur. Bu spektrum bu tür tepkimelerde nitril bileşiklerin

oluşmadığının en önemli delilidir. Karışım içerisinde yer değiştirme neticesinde oluşan organosiklotrifosfazen yapısının mevcut olduğu özellikle spektrumdaki P-Cl bağlarına ait piklerden de anlaşıldı. Bileşik **3**'e ait IR spektrumda P-Cl bağlarına ait pikler 600 ve 524 cm^{-1}' de görülmektedir.



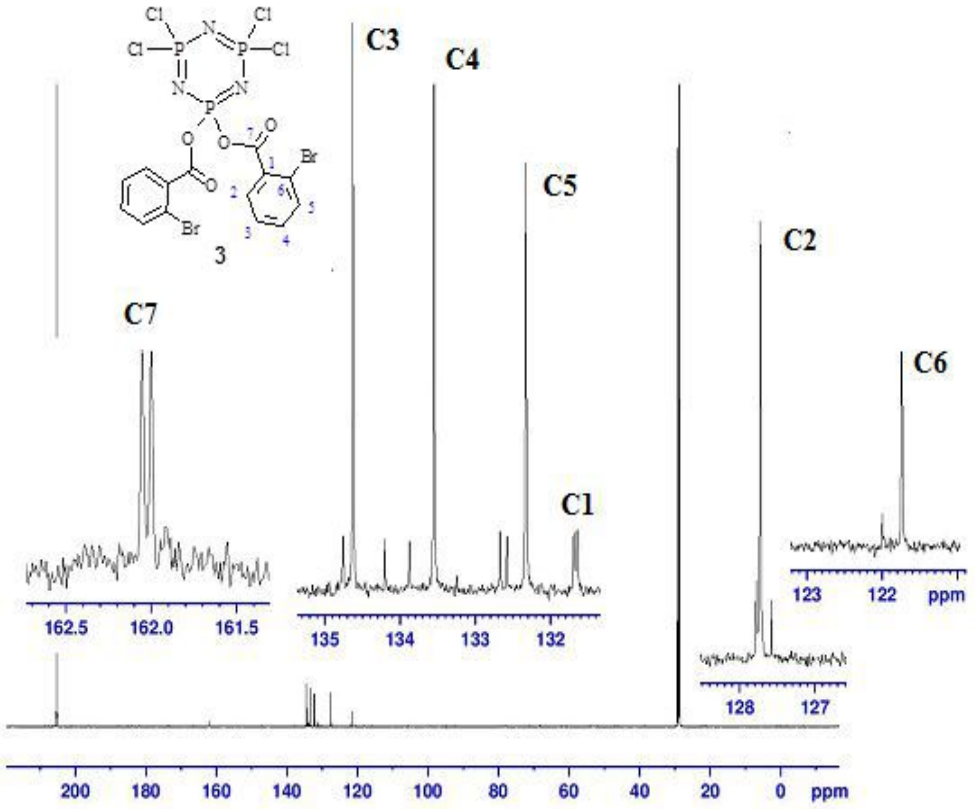
Şekil 4.12.Bileşik **3**'e ait FTIR spektrumu

Şekil 4.12'deki IR spektrum saflaştırma işleminden sonra elde edilen bileşik **3**'e aittir. Bu spektrumda 1750 ile 1690 cm^{-1} arasında karbonil bağına ait iki pik görülmektedir. Bu karbonil pikleri yalnız organosiklotrifosfazene aittir. Çünkü, bileşik kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Kolonda bu asit ve anhidrit bileşik **3'** den önce gelmektedir. Dolayısıyla, bu karbonil bağına ait piklerin tamamı bileşik **3** aittir. Bileşik **3** yapı itibariyle anhidrit yapısına benzemektedir. Bu yüzden karboniller için asimetrik ve simetrik C=O pikleri görülmesi gerekmektedir. Spektrumda fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N bağına ait pikler 1250 ile 1170 cm^{-1} şiddetli pikler görülmektedir. Karboksilik asitlerin fosfora bağlandığı bağa ait pik 1013 cm-1'de görülmektedir. Yine fosfazen halkası için önemli olan P=N-P yapısına ait çoklu pik 870 ile 840 cm-1'de görülmektedir. Fosfazen halkasındaki klorların varlığını gösteren pikler 580 ve 515 cm-1'de şiddetli pik olarak spektrumda görülmektedir. Bu spektrum bileşik **3** için önerilen yapıya ait delillerden biridir.



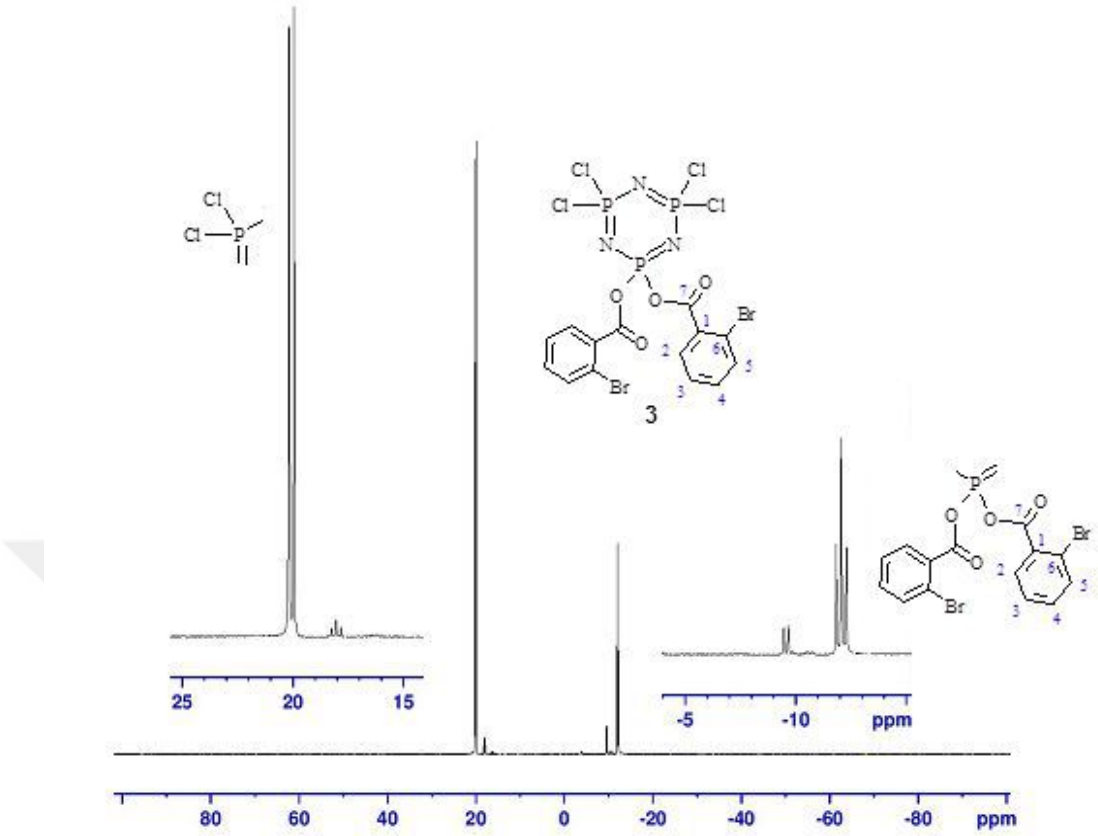
Şekil 4.13. Bileşik **3**'ün ^{1}H NMR spektrumu

Bileşik **3**'ün ^{1}H NMR spektrumunda pikler 8,10 ile 7,60 ppm arasında üç farklı aromatik proton pikleri görülmektedir. Bu pikler 8,09 ppm' de çok zayıf ikili, 7,97 ppm'de şiddetli ikili, 7,85 ppm de çok zayıf ikili, 7,75 ppm'de çok zayıf üçlü, 7,72 ppm' de şiddetli ikili, 7,51 ppm de şiddetli üçlü ve 7,48 ppm' de şiddetli üçlü olarak görülmektedir. Bileşiğin yapısında yalnız aromatik protonlar vardır. Bu protonlar piklerin sayısı ve şekli organik grubun yapısını desteklemektedir. Spektrumdaki 3 ve 2 ppm' deki pikler NMR çekildiği çözücü olan aseton-D içindeki su protonlarına ve aseton protonlarına aittir. Bileşiğin proton spektrumu önerilen yapıyı tam olarak desteklemektedir. Bileşik içerisinde safsızlık olmadığı spektrumdan anlaşılmıştır. Ayrıca, spektrumda 8.00 ppm' den büyük kimyasal kaymalarda pik görülmemesi tepkimede fazlası kullanılan karboksilik asidin kalıntısının olmadığını net olarak göstermektedir.



Şekil 4.14. Bileşik **3**'ün ^{13}C NMR spektrumu

Bileşik **3**'ün ^{13}C NMR spektrumunda şiddetli 7 karbon piki ile birlikte çok zayıf şiddette 8 karbon piki görülmektedir. Bileşik **3**'ün yapısında kimyasal çevresi farklı 7 karbon vardır ve bu karbonlara ait 7 pik görülmesi gerekmektedir. Çok sayıda karbon pikinin çıkmış olması, bileşiğin içerisinde az miktarda mono substitüe organosiklotrifofazenden bileşiğin olduğu ^{31}P NMR spektrumundan da anlaşıldı. Fakat, spektrum önerilen yapıyı tam olarak uyumludur. Bileşiğin yapısında karbonil olduğu ve bu karbonillerin asimetrik şeklinde olduğu spektrumdaki 162,0 ppm'de ikili pikten anlaşılmıştır.



Şekil 4.15. Bileşik **3**'ün ^{31}P NMR spektrumu

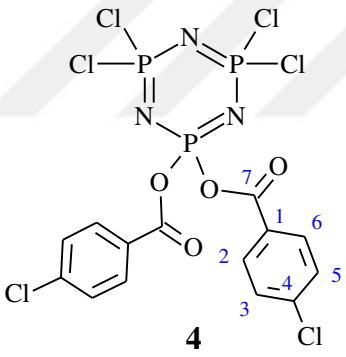
Bileşiğik **3**'ün ^{31}P NMR spektrumunda ikili ve üçlü iki pik görülmektedir. Spektrumda bu iki farklı pik dışında çok çok zayıf üçlü ve ikili pikler görülmektedir. Bu spektrum, elde edilen bileşik tek bir organosiklotrifosfazene ait olduğunu göstermektedir. Bu şekildeki pikler iki tür organosiklotrifosfazen bileşiğinde görülür. Bunlardan birincisi, yer değişirime neticesinde fosfazen halkasında bir organik grup bağladığında. İkincisi, fosfazen halkasına iki organik grup aynı fosfora bağlandığında. Bu spektrumdan hangi tür organosiklotrifosfazen olduğunu belirlemek mümkün değildir. Ancak, bu bileşiklere ait pik değerleri bilinir ise o halde elde edilen bileşiğin hangisi olduğuna karar verilir. Bu analiz, diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde elde edilen bileşiğin fosfazen halkasına iki karboksilik asidin bağlandığını bir organosiklotrifsofazen olduğu anlaşılmıştır.

Bileşik **3**'ün elementel analiz değerleri teorik ve deneysel analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verildi. Elde edilen bileşikte elementel analiz cihazının miktarını

belirleyeceği elementler C, H ve N dir. Bu analiz sonucu teorik değerlerle karşılaştırıldığında kabul edilebilir sınırlar içerisinde değildir. Fakat, elde edilen sonuçlar fosfazen halkasına bir karboksilik asit grubunun bağlanmasına ait değerler de değildir. Elde edilen bu analiz sonucu bileşik **3** için önerilen yapıya daha yakındır. Bu analiz sonucu diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde bileşik 3'ün saf olmadığına veya bileşik **3**'ün önerildiği yapıda olmadığını söylemek mümkün değildir.

4.4. 2,2-di(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (4)

Bileşik **4**'ün yapısı IR, NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P), elementel analiz ve oluşan tuzunun miktarının belirlenmesine ait gravimetrik analiz yöntemleriyle ile belirlendi. Elde edilen analiz sonuçlar Çizelge 4.3'de verildi. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de görülmektedir.



4

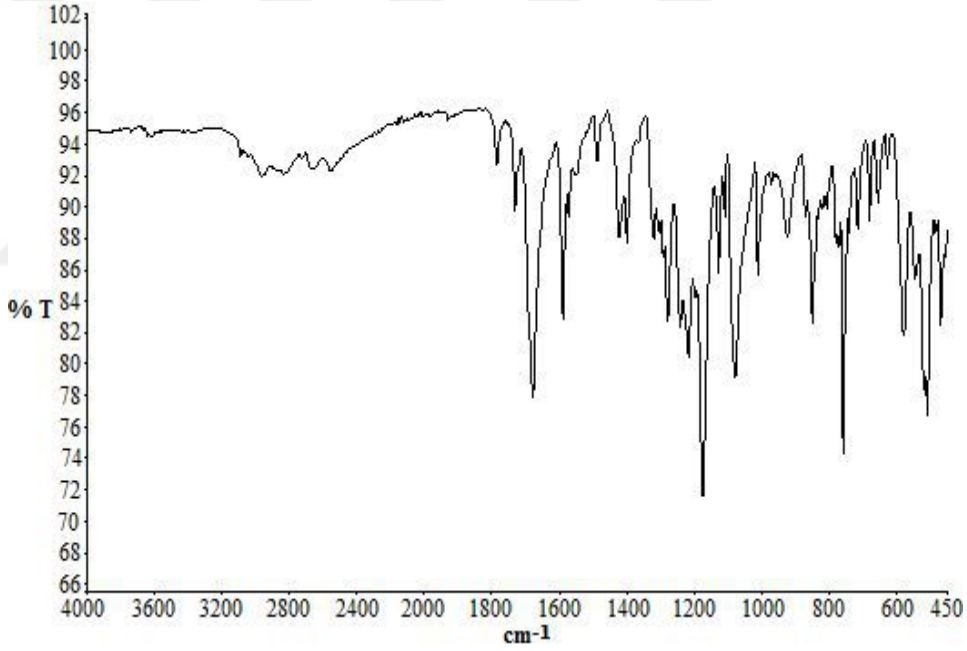
Şekil 4.16. Bileşik **4**'ün açık yapısı

Tepkime neticesinde oluşan ve süzülerek ayrılan trietilamonyum klorür tuzu oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldı. Elde edilen tuz miktarının 0,196 gr olduğu belirlendi. Bu tuzun miktarının bileşik **1**'deki iki klorün yer değiştirmesi neticesinde oluşan tuza karşılık geldiği belirlendi. 0,25 gr bileşik **1** kullanıldığında ve iki klor yer değiştirdiğinde teorik olarak 0,198 gr trietilamonyum klorür oluşmaktadır. Bu gravmetrik analiz sonucunun değerlendirilmesi neticesinde fosfazen halkasına iki 4-bromo-benzoik asit grubunun bağlandığını göstermektedir.

Fakat, fosfazen halkasına bağlanan organik grubun hangi fosfor veya fosforlara bağlandığını belirlemek mümkün değildir.

Çizelge 4.3. Bileşik **4**'ün IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

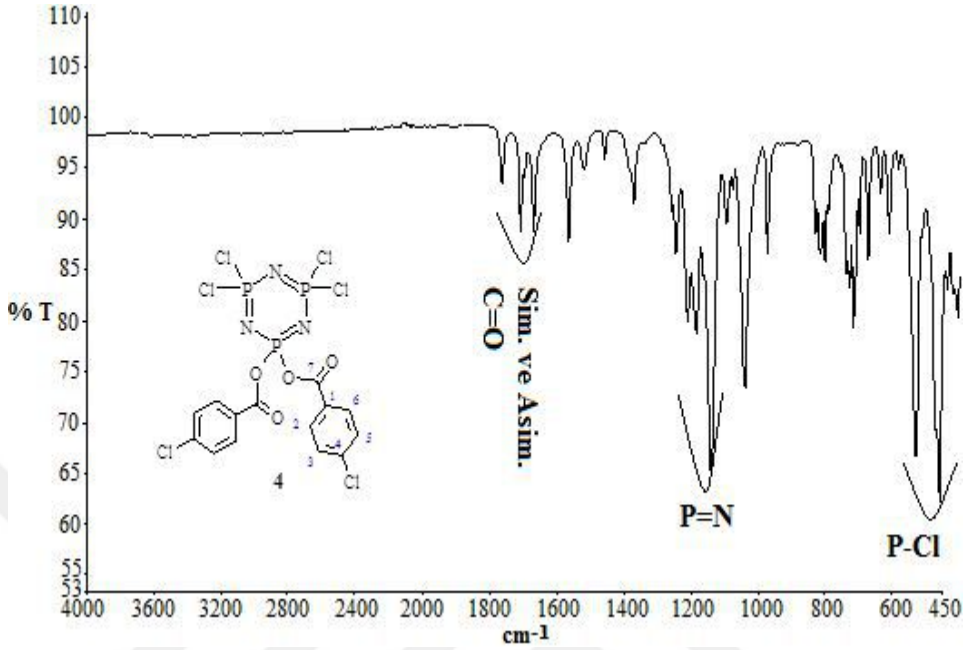
IR (cm^{-1})	**NMR (ppm)**			**Elementel Analiz**		
	^{1}H	**^{13}C**	**^{31}P**	**Element**	**Teorik**	**Deneysel**
1777, 1723, 1705, 1699 (sim. ve asim. C=O) 1235, 1222, 1179 (P=N), 1020 (P-OCO), 873, 859, 842 (P=N-P) 575, 513 (P-Cl)	8,04 (H2 ve H6, ikili, ş) 7,55 (H3 ve H5, ikili, ş) 3.20 (aseton-D de H_2O) 2.15 (aseton-D de aseton)	162,39 (C7, ikili) 139,36(C2 ve C6) 131,66(C3 ve C5) 129,25 (C1, ikili) 128.87(C4)	19,80 (ikili) -12,07 (üçlü)	C	28,60	18,12
				H	1,37	1,296
				N	7,15	8,481
				Mol Ağırlığı	587,87	



Şekil 4.17. Bileşik **4**'ün sentezindeki tepkime karışımına ait FTIR spektrumu

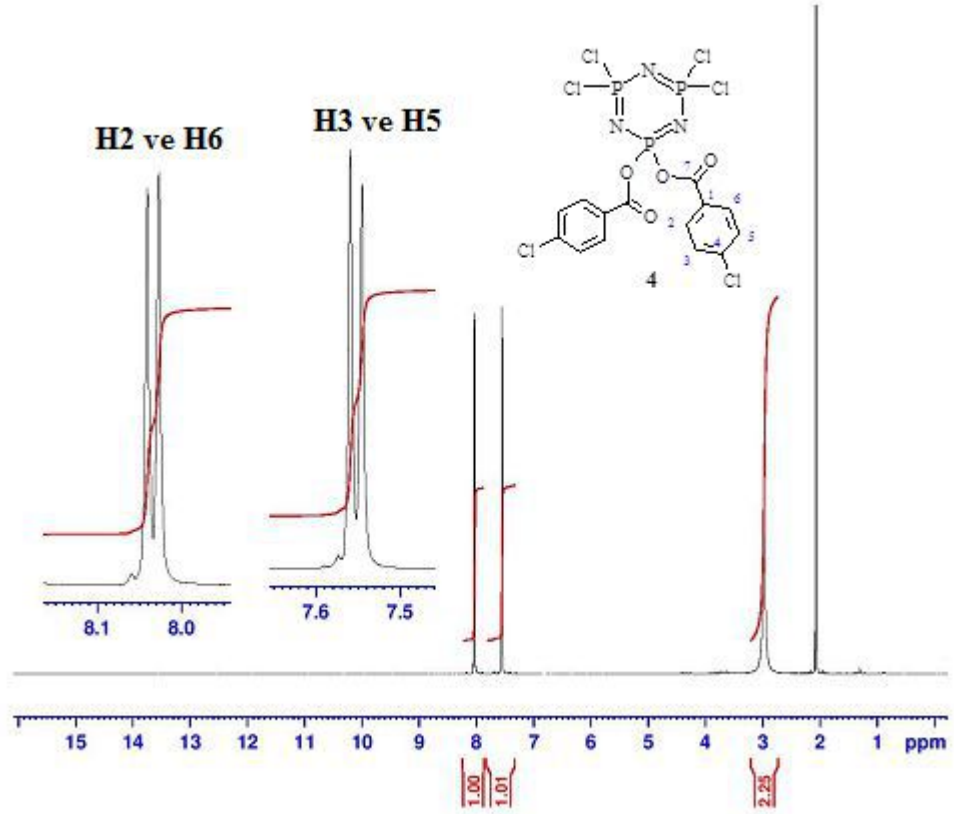
Şekil 4.17'deki FTIR spektrum, bileşik **4**'ün saflaştırma işlemi öncesindeki karışıma aittir. Bu spektrumda bileşik için önemli olan C=O, P=N, O-C, P-OCO, P=N-P ve P-Cl bağlarına ait pikler görülmektedir. Fakat, bu spektrumda nitril için önemli olan ve bir bileşiğin nitril olup olamadığına en iyi karar verilen IR spektrumunda 2000 ile 2200 arasında bir pik görülmedi. Bu sonuç, literatürdeki çalışmalardın aksine bu tür tepkimelerde nitril bileşiklerin oluşmadığın en önemli delilidir. Karışım içerisinde yer değiştirme neticesinde oluşan organosiklotrifosfazen

yapısının mevcut olduğu özellikle P-Cl bağlarına ait piklerden anlaşıldı. Bileşik 1 ait IR spektrumda P-Cl bağlarına ait pikler 600 ve 524 cm^{-1}'de görülmektedir.



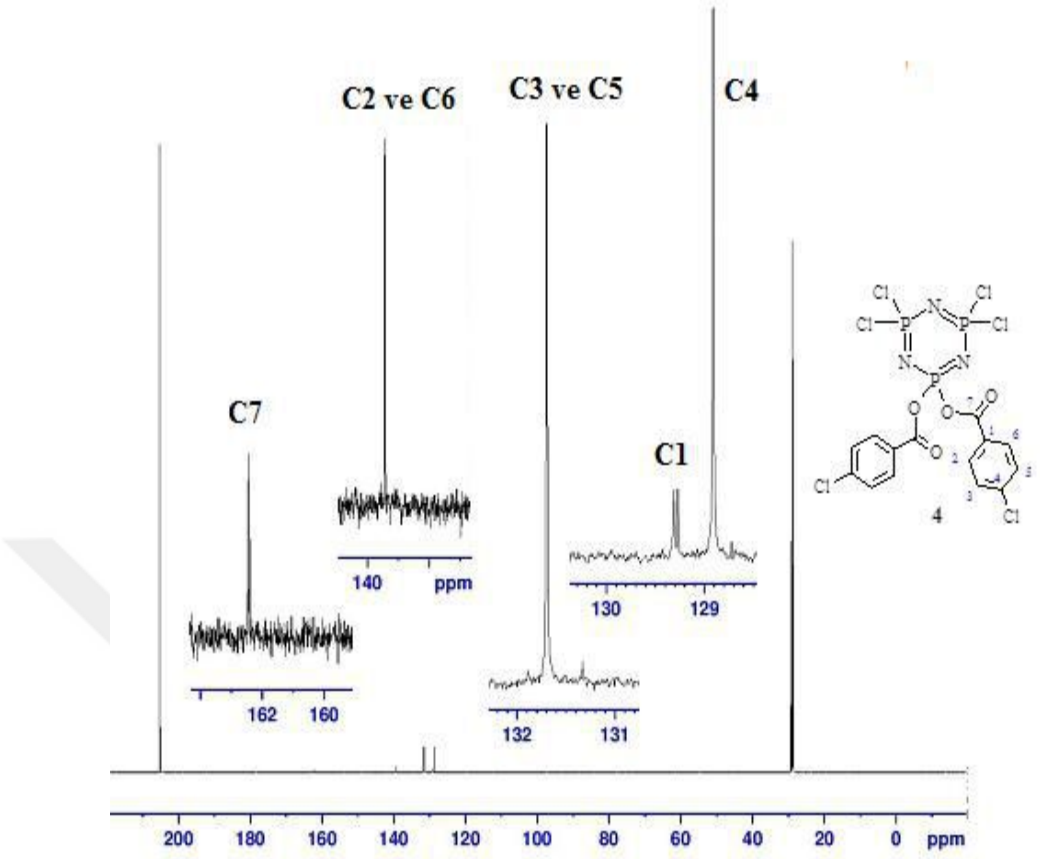
Şekil 4.18. Bileşik **4**'e ait FTIR spektrumu

Şekil 4.18'deki IR spektrum saflaştırma işleminden sonra elde edilen bileşik **4**'e aittir. Bu spektrumda 1750 ile 1690 cm^{-1} arasında karbonil bağına ait dört pik görülmektedir. Bu karbonil pikleri yalnız organosiklotrifosfazene aittir. Çünkü kromatogarfik yöntemle saflaştırlan bileşik içerisinde ne karboksilik asit mevcut ne de karboksilik asidin anhidridi mevcut olması mümkün değildir. Dolayısıyla, bu karbonil bağına ait piklerin tamamı bileşik **4'e** aittir. Bileşik **4** yapı itibariyle anhidrit yapısına benzemektedir. Bu yüzden karboniller için asimetrik ve simetrik C=O pikleri görülmesi gerekmektedir. Spektrumda fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N bağına ait pikler 1250 ile 1170 cm^{-1} şiddetli pikler görülmektedir. Karboksilik asitlerin fosfora bağlandığı bağa ait pik 1020 cm-1'de görülmektedir. Yine fosfazen halkası için önemli olan P=N-P yapısına ait çoklu pik 870 ile 840 cm^{-1}'de görülmektedir. Fosfazen halkasındaki klorların varlığını gösteren pikler 580 ve 515 cm^{-1}'de şiddetli pik olarak spektrumda görülmektedir. Bu spektrum bileşik **4** için önerilen yapıya ait delillerden biridir.



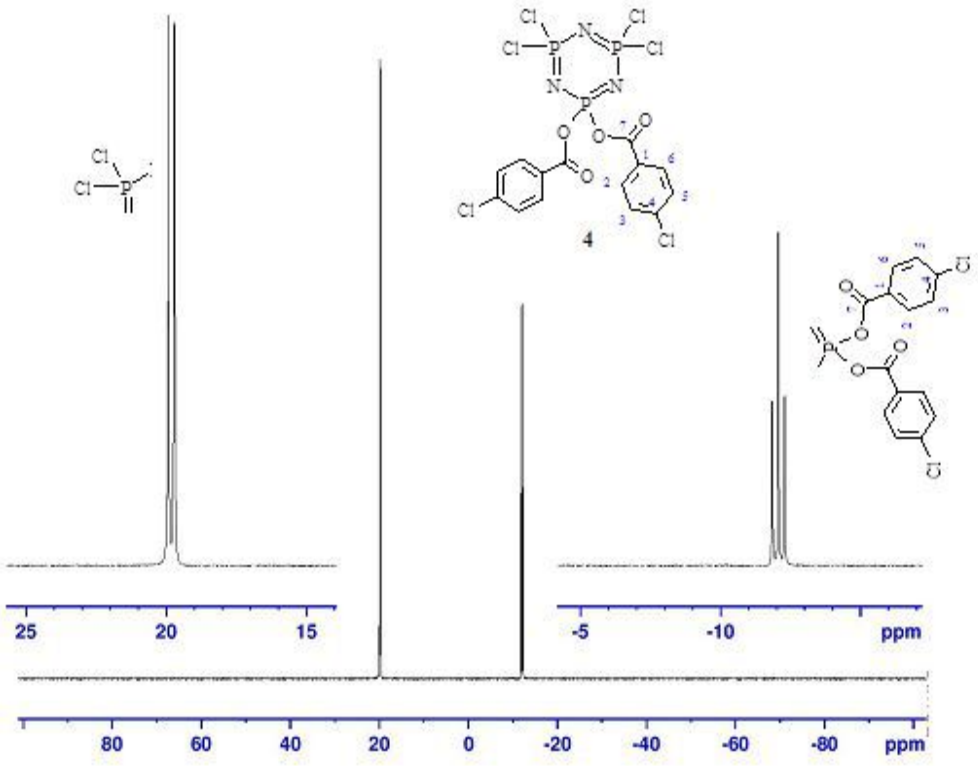
Şekil 4.19. Bileşik **4**'ün ^{1}H NMR spektrumu

Bileşik **4**'ün ^{1}H NMR spektrumunda 8,00 ile 7,50 ppm arasında aromatik proton pikleri görülmektedir. Bu pikler yapıya uygun olarak şiddetli ikili pik olarak görülmektedir. Bu aromatik piklerden başka aromatik protonlara ait pik veya pikler görülmemektedir. Buda bileşiğin saf olduğunu net olarak göstermektedir. Ayrıca, spektrumdaki 3 ve 2 ppm'deki pikler NMR çekildiği çözücü olan aseton-D içindeki su protonuna ve aseton protonlarına aittir. Bileşiğin proton spektrumu önerilen yapıyı tam olarak göstermektedir.



Şekil 4.20. Bileşik **4**'ün ^{13}C NMR spektrumu

Bileşik **4**'ün ^{13}C NMR spektrumunda 5 karbon piki görülmektedir. Bileşik **4**'ün yapısında da kimyasal çevresi farklı 5 karbon vardır. Spektrumdaki pikler ile önerilen yapıdaki karbonlar birbirlerine uyumludur. Bu spektrumdan bileşiğin önerildiği gibi ve saf olduğu anlaşılmaktadır. Bileşiğin yapısında karbonil olduğu ve simetrik-asimetrik karbon pikleri 162,0 ppm'de çıkmıştır.



Şekil 4.21. Bileşik **4**'ün ^{31}P NMR spektrumu

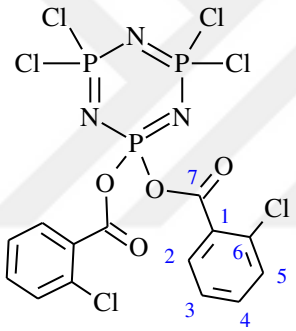
Bileşiğik **4**'ün ^{31}P NMR spektrumunda ikili ve üçlü iki pik görülmektedir. Spektrumda bu iki farklı pik dışında zayıfta olsa başka pik görülmemektedir. Bu spektrum, elde edilen bileşik tek bir organosiklotrifosfazene ait olduğunu göstermektedir. Bu şekildeki pikler iki tür organosiklotrifosfazen bileşiğinde görülür. Bunlardan birincisi, yer değişirime neticesinde fosfazen halkasında bir organik grup bağladığında. İkincisi, fosfazen halkasına iki organik grup aynı fosfora bağlandığında. Bu spektrumdan hangi tür organosiklotrifosfazen olduğunu belirlemek mümkün değildir. Ancak, bu bileşiklere ait pik değerleri bilinir ise o halde elde edilen bileşiğin hangisi olduğuna karar verilir. Bu analiz, diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde elde edilen bileşiğin fosfazen halkasına iki karboksilik asidin bağlandığını bir organosiklotrifsofazen olduğu anlaşılmıştır.

Bileşiğik **4**'ün elementel analiz değerleri teorik ve deneysel analiz sonuçları Çizelge 4.4'de verildi. Elde edilen bileşikte elementel analiz cihazının miktarını belirleyeceği elementler C, H ve N dir. Bu analiz sonucu teorik değerlerle kabul

edilebilir sınırlar içerisinde değildir. Fakat, elde edilen sonuçlar fosfazen halkasına bir karboksilik asit grubunun bağlanmasına ait değerler de değildir. Elde edilen bu analiz sonucu bileşik **4** için önerilen yapıya daha yakındır. Bu analiz sonucu diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde bileşik **4**'ün saf olmadığına veya bileşik **4**'ün önerildiği yapıda olmadığını söylemek mümkün değildir.

4.5. 2,2-di(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (5)

Bileşik **5**'in yapısı IR, NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P), elementel analiz ve oluşan tuzunun miktarının belirlenmesine ait gravimetrik analiz yöntemleriyle ile belirlendi. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.4'te verildi. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de görülmektedir.



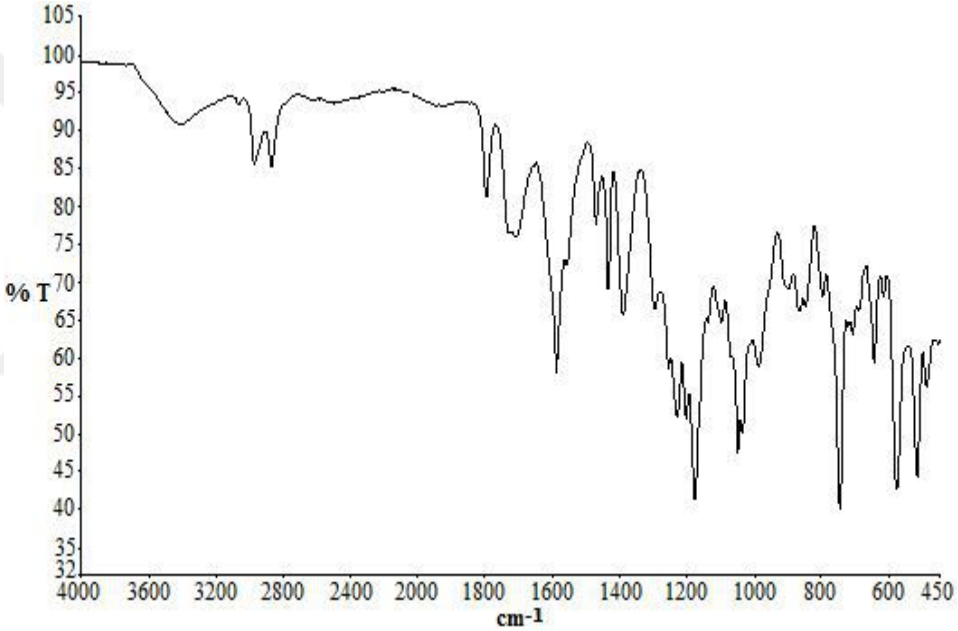
5

Şekil 4.22. Bileşik **5**'in açık yapısı

Tepkime neticesinde oluşan ve süzülerek ayrılan trietilamonyum klorür tuzu oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldı. Elde edilen tuz miktarının 0,196 gr olduğu belirlendi. Bu tuzun miktarının bileşik **1**'deki iki klorün yer değiştirmesi neticesinde oluşan tuza karşılık geldiği belirlendi. 0,25 gr bileşik **1** kullanıldığında ve iki klor yer değiştirdiğinde teorik olarak 0,198 gr trietilamonyum klorür oluşmaktadır. Bu gravmetrik analiz sonucunun değerlendirilmesi neticesinde fosfazen halkasına iki 2-kloro-benzoik asit grubunun bağlandığını göstermektedir. Fakat, fosfazen halkasına bağlanan organik grubun hangi fosfor veya fosforlara bağlandığını belirlemek mümkün değildir.

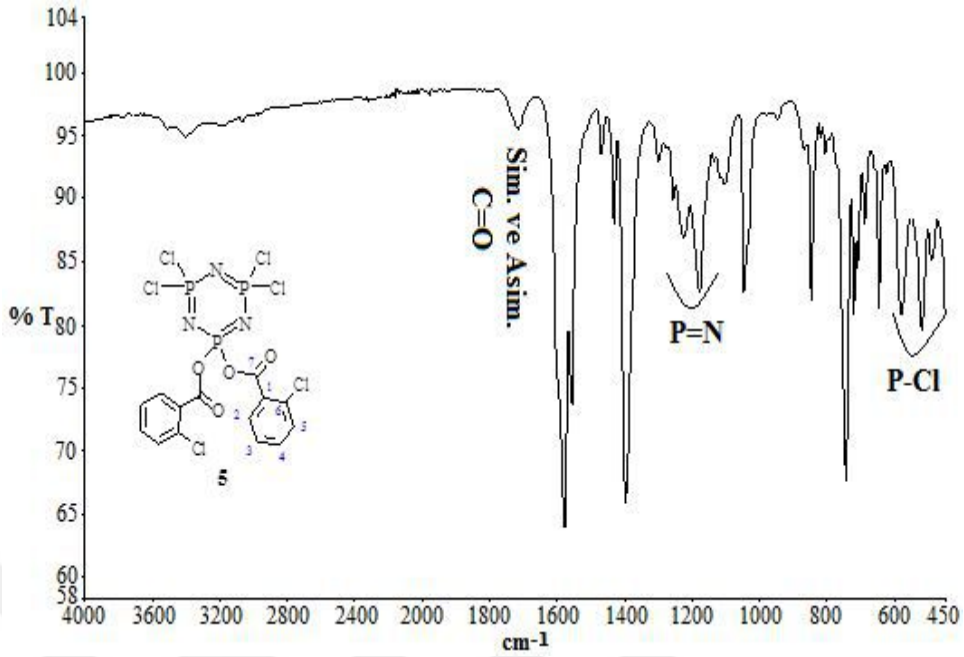
Çizelge 4.4. Bileşik **5**'in IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	**NMR (ppm)**			**Elementel Analiz**		
	^{1}H	**^{13}C**	**^{31}P**	**Element**	**Teorik**	**Deneysel**
1720 (C=O) 1600, 1580, 1558 1256, 1226, 1180 (P=N) 1032 (P-OCO) 849 (P=N-P) 582 ve 521 (P-Cl)	8.00 (H2, ikili, ş) 7.55 (H3, üçlü, ş) 7.51 (H5, ikili, ş) 7,45 (H4, üçlü, ş) 3.22 (aseton-D de H_2O) 2.08 (aseton-D de aseton)	161,57 (/, ikili) 133,79(C2) 133,52(C3) 132,34(C4) 131,17(C5) 129,60 (C1, ikili) 127,11(C6)	20,05 (ikili) - 12,43 (üçlü)	C	28,60	19,73
				H	1,37	1,746
				N	7,15	8,143
				Mol Ağırlığı	587,87	



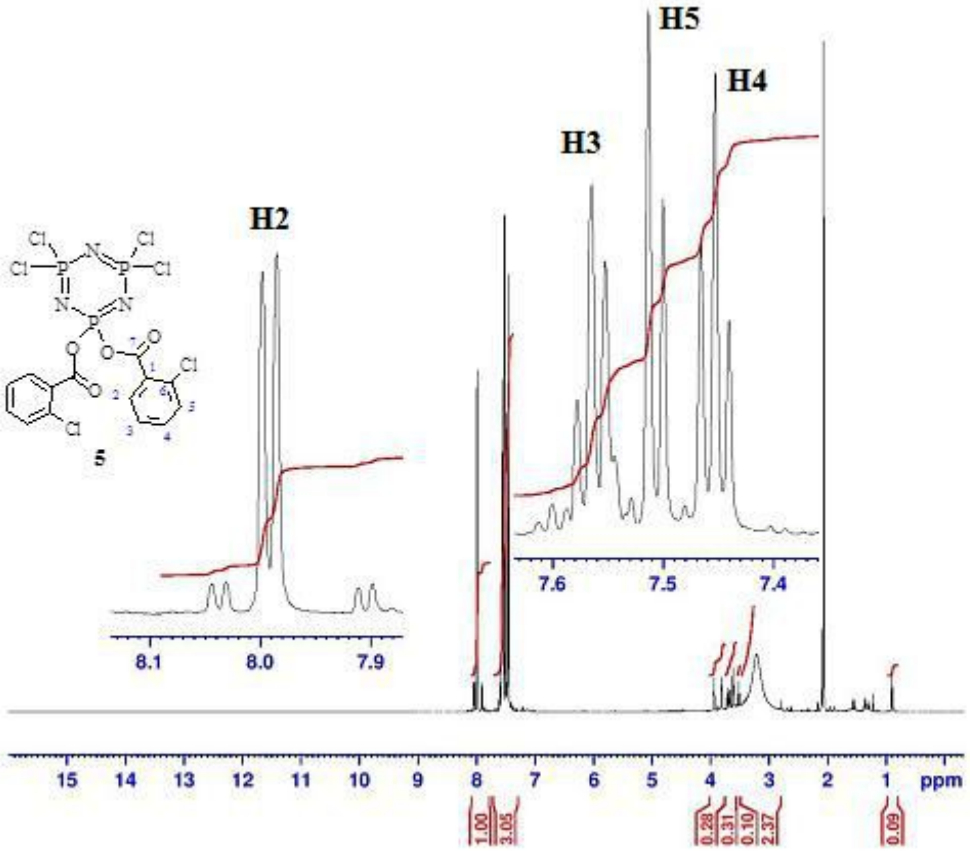
Şekil 4.23. Bileşik **5**'in sentezindeki tepkime karışımına ait FTIR spektrumu

Şekil 4.23'teki FTIR spektrum, bileşik **5**'in saflaştırma işlemi öncesindeki karışıma aittir. Bu spektrumda bileşik için önemli olan C=O, P=N, O-C, P-OCO, P=N-P ve P-Cl bağlarına ait pikler görülmektedir. Fakat, bu spektrumda nitril için önemli olan ve bir bileşiğin nitril olup olamadığına en iyi karar verilen IR spektrumunda 2000 ile 2200 ppm arasında bir pik görülmedi. Bu sonuç, literatürdeki çalışmaların aksine bu tür tepkimelerde nitril bileşiklerin oluşmadığın en önemli delilidir. Karışım içerisinde yer değiştirme neticesinde oluşan organosiklotrifosfazen yapısının mevcut olduğu özellikle P-Cl bağlarına ait piklerden anlaşıldı. Bileşik **1**'e ait IR spektrumda P-Cl bağlarına ait pikler 600 ve 524 cm^{-1}'de görülmektedir.



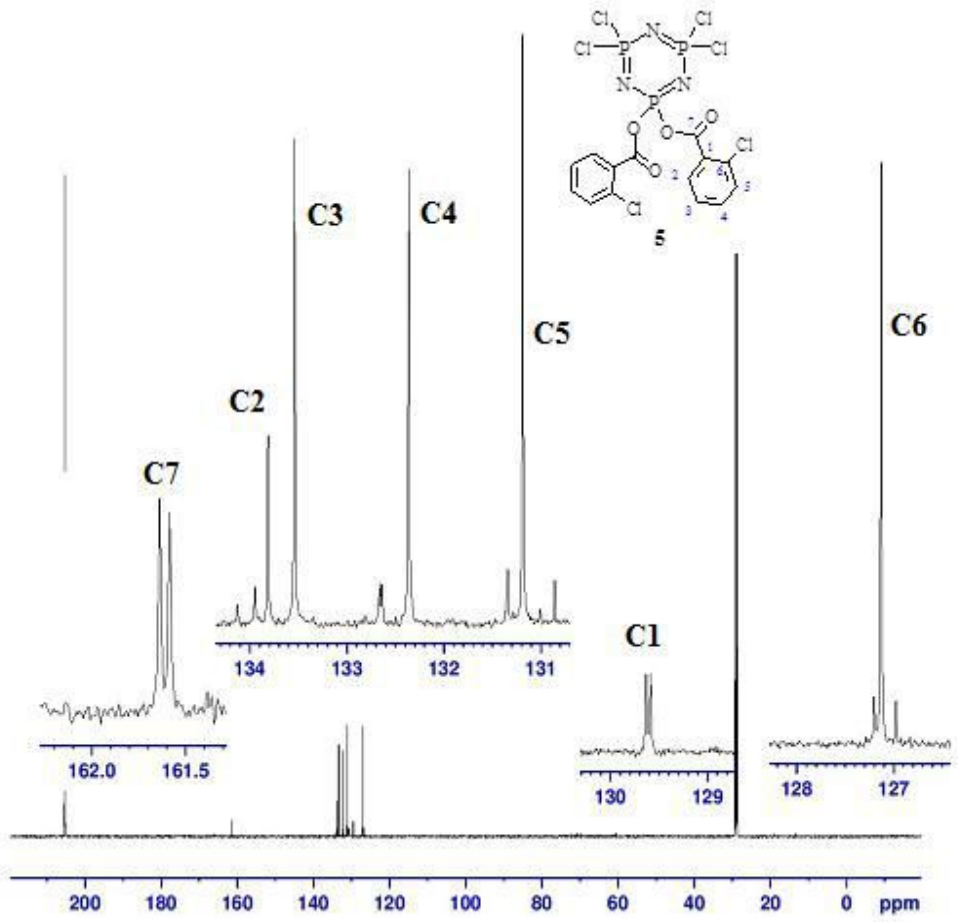
Şekil 4.24. Bileşik **5**'e ait FTIR spektrumu

Şekil 4.24'deki IR spektrum saflaştırma işleminden sonra elde edilen bileşik **5**'e aittir. Bu spektrumda 1750 ile 1690 cm^{-1} arasında karbonil bağına ait iki pik görülmektedir. Bu karbonil pikleri yalnız organosiklotrifosfazene aittir. Çünkü, bileşik kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Kolonda bu asit ve anhidrit bileşik **5**'den önce gelmektedir. Dolayısıyla, bu karbonil bağına ait piklerin tamamı bileşik **5**'e aittir. Bileşik **5** yapı itibariyle anhidrit yapısına benzemektedir. Bu yüzden karboniller için asimetrik ve simetrik C=O pikleri görülmesi gerekmektedir. Spektrumda fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N bağına ait pikler 1250 ile 1170 cm^{-1}'de şiddetli pikler görülmektedir. Karboksilik asitlerin fosfora bağlandığı bağa ait pik 1032 cm^{-1}'de görülmektedir. Yine fosfazen halkası için önemli olan P=N-P yapısına ait çoklu pik 849 cm^{-1}'de görülmektedir. Fosfazen halkasındaki klorların varlığını gösteren pikler 582 ve 521 cm^{-1}'de şiddetli pik olarak spektrumda görülmektedir. Bu spektrum bileşik **5** için önerilen yapıya ait delillerden biridir.



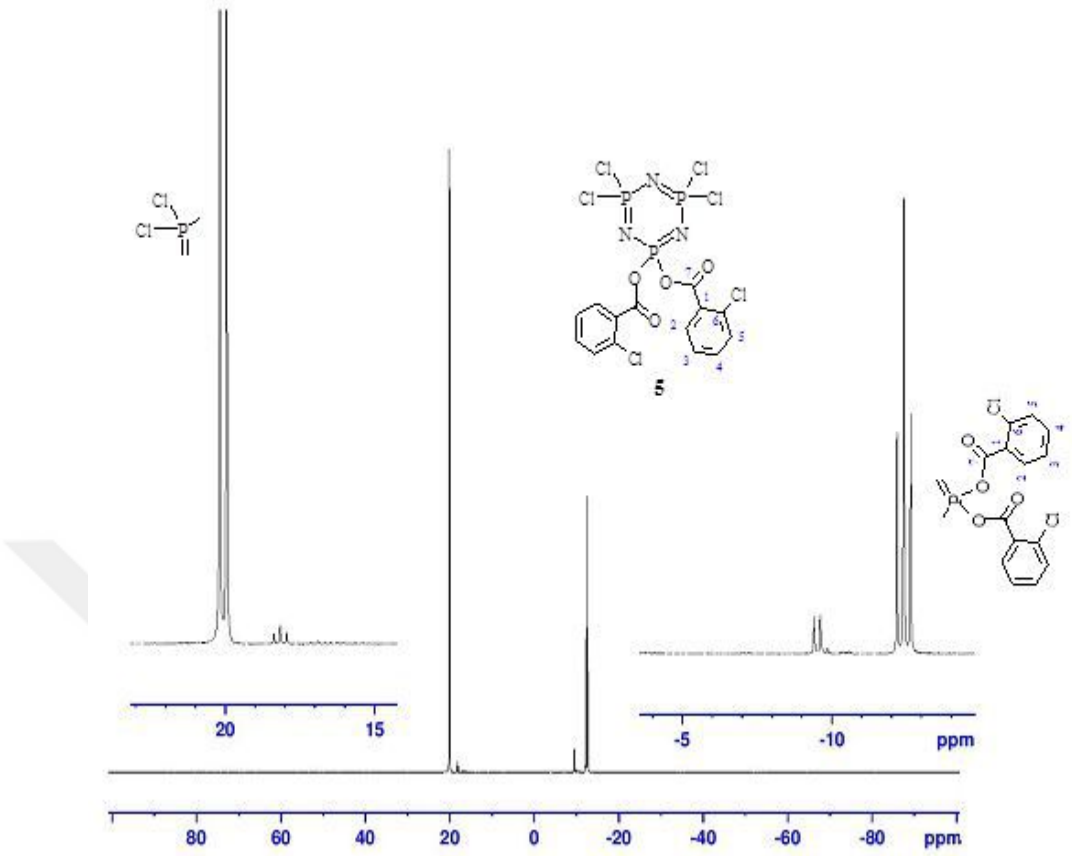
Şekil 4.25. Bileşik **5**'in ^{1}H NMR spektrumu

Bileşik **5**'in ^{1}H NMR spektrumunda, 8,00 ile 7,40 ppm arasında aromatik proton pikleri görülmektedir. Bu pikler ikili, üçlü, ikili ve üçlü olarak görülmektedir. Bu piklerin sayısı ve şekli organik grubun yapısıyla uyumludur. Bileşiğin yapısında yalnız aromatik protonlar vardır. Spektrumdaki 3 ve 2 ppm'deki pikler NMR çekildiği çözücü olan aseton-D içindeki su protonlarına ve aseton protonlarına aittir. Bileşiğin proton spektrumu önerilen yapıyı tam olarak desteklemektedir. Bileşik içerisinde safsızlık olmadığı spektrumdan anlaşılmıştır. Ayrıca, spektrumda 8.00 ppm' den daha büyük kimyasal kaymalarda pik görülmemesi tepkimede fazlası kullanılan karboksilik asidin kalıntısının olmadığını net olarak göstermektedir.



Şekil 4.26. Bileşik **5**'in ^{13}C NMR spektrumu

Bileşik **5**'in ^{13}C NMR spektrumunda 7 karbon piki görülmektedir. Bileşik **5**'in yapısında kimyasal çevresi farklı 7 karbon vardır ve bu karbonlara ait beş pik görülmesi gerekmektedir. Bileşiğin yapısında karbonil olduğu ve simetrik-asimetrik karbon pikleri 161,53 ppm'de ikili olarak çıkmıştır. Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu önerilen yapıyla uyumludur.



Şekil 4.27. Bileşik **5**'in ^{31}P NMR spektrumu

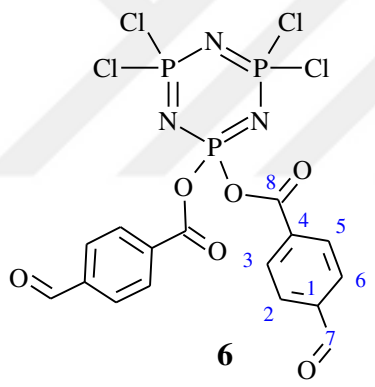
Bileşik **5**'in ^{31}P NMR spektrumunda ikili ve üçlü iki pik görülmektedir. Spektrumda bu iki farklı pik dışında çok çok zayıf şiddette üçlü ve ikili iki pik görülmektedir. Bu spektrum, elde edilen bileşik tek bir organosiklotrifosfazene ait olduğunu göstermektedir. Bu şekildeki pikler iki tür organosiklotrifosfazen bileşiğinde görülür. Bunlardan birincisi, yer değişirime neticesinde fosfazen halkasında bir organik grup bağladığında. İkincisi, fosfazen halkasına iki organik grup aynı fosfora bağlandığında. Bu spektrumdan hangi tür organosiklotrifosfazen olduğunu belirlemek mümkün değildir. Ancak, bu bileşiklere ait pik değerleri bilinir ise o halde elde edilen bileşiğin hangisi olduğuna karar verilir. Bu analiz, diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde elde edilen bileşiğin fosfazen halkasına iki karboksilik asidin bağlandığını bir organosiklotrifsofazen olduğu anlaşılmıştır.

Bileşik **5**'in elementel analiz değerleri teorik ve deneysel analiz sonuçları Çizelge 4.5'de verildi. Elde edilen bileşikte elementel analiz cihazının miktarını

belirleyeceği elementler C, H ve N dir. Bu analiz sonucu teorik değerlerle kabul edilebilir sınırlar içerisinde değildir. Fakat, elde edilen sonuçlar fosfazen halkasına bir karboksilik asit grubunun bağlanmasına ait değerler de değildir. Elde edilen bu analiz sonucu bileşik **5** için önerilen yapıya daha yakındır. Bu analiz sonucu diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde bileşik **5**'in saf olmadığına veya bileşik **5**'in önerildiği yapıda olmadığını söyelemek mümkün değildir.

4.6. 2,2-di(4-formil-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (6)

Bileşik **6**'nın yapısı IR, NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P), elementel analiz ve oluşan tuzunun miktarının belirlenmesine ait gravimetrik analiz yöntemleriyle ile belirlendi. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.5'de verildi. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de görülmektedir.



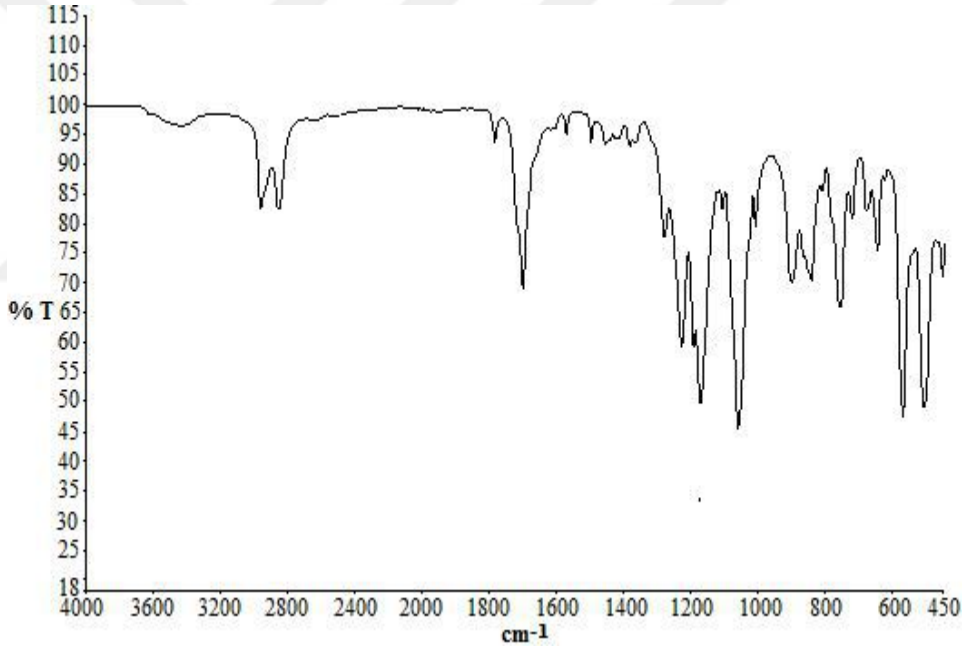
6

Şekil 4.28. Bileşik **6**'nın açık yapısı

Tepkime neticesinde oluşan ve süzülerek ayrılan trietilamonyum klorür tuzu oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldı. Elde edilen tuz miktarının 0,196 gr olduğu belirlendi. Bu tuzun miktarının bileşik **1**'deki iki klorün yer değiştirmesi neticesinde oluşan tuza karşılık geldiği belirlendi. 0,25 gr bileşik **1** kullanıldığında ve iki klor yer değiştirdiğinde teorik olarak 0,198 gr trietilamonyum klorür oluşmaktadır. Bu gravmetrik analiz sonucunun değerlendirilmesi neticesinde fosfazen halkasına iki 4-formil-benzoik asit grubunun bağlandığını göstermektedir. Fakat, fosfazen halkasına bağlanan organik grubun hangi fosfor veya fosforlara bağlandığını belirlemek mümkün değildir.

Çizelge 4.5. Bileşik **6**'nın IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

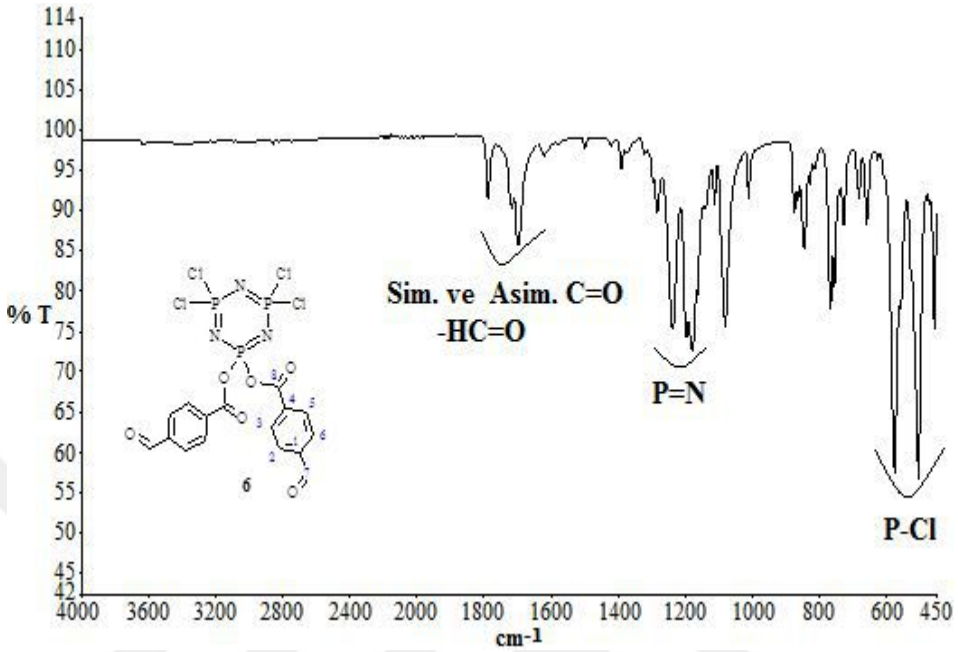
IR (cm^{-1})	NMR (ppm)			Elementel Analiz		
	^{1}H	^{13}C	^{31}P	Element	Teorik	Deneysel
1789, 1720 ve 1700 (Asim. ve sim. C=O ve HC=O) 1238, 1198, 1180 (P=N) 1012 (P-OCO) 876, 864 ve 847 (P=N-P) 577 ve 506 (P-Cl)	10,17 (**H**-C=O, teli, ş)) 8,23 (H3 ve H5, ikili, ş) 8.06 (H2 ve H6, ikili, ş) 3.20 (aseton-D de H_2O) 2.15 (aseton-D de aseton)	191,85 (-HC=O, ikili) 162,35 (C8, ikili) 139,93 (C1) 135,15(C4) (ikili) 130,50 (C3 ve C5, ikili) 129,45 (C2 ve C6, ikili)	19,95 (ikili) - 11,57 (üçlü)	C	33,42	20,17
				H	1,75	2,235
				N	7,31	8,115



Şekil 4.29. Bileşik **6**'nın sentezindeki tepkime karışımına ait FTIR spektrumu

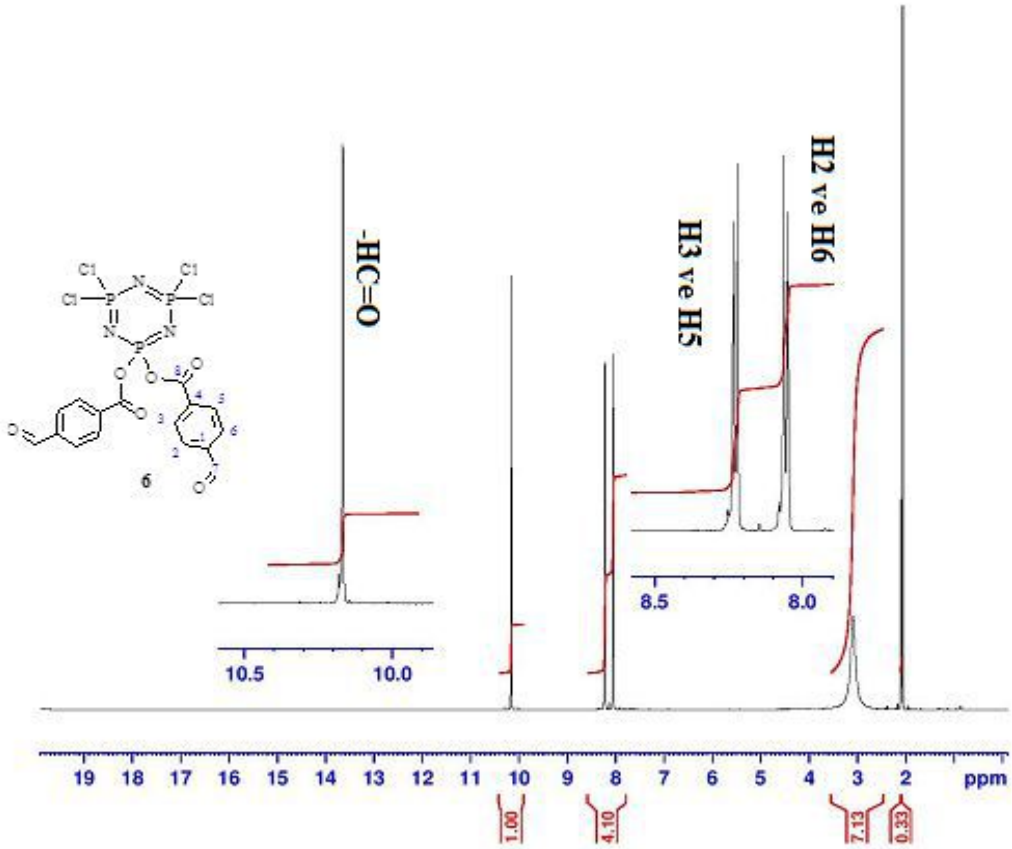
Şekil 4.29'daki FTIR spektrum, bileşik **6**'nin saflaştırma işlemi öncesindeki karışıma aittir. Bu spektrumda bileşik için önemli olan C=O, P=N, O-C, P-OCO, P=N-P ve P-Cl bağlarına ait pikler görülmektedir. Fakat, bu spektrumda nitril için önemli olan ve bir bileşiğin nitril olup olamadığına en iyi karar verilen IR spektrumunda 2000 ile 2200 ppm arasında bir pik görülmedi. Bu sonuç, literatürdeki çalışmaların aksine bu tür tepkimelerde nitril bileşiklerin oluşmadığın en önemli delilidir. Karışım içerisinde yer değiştirme neticesinde oluşan organosiklotrifosfazen

yapısının mevcut olduğu özellikle P-Cl bağlarına ait piklerden anlaşıldı. Bileşik **1**'e ait IR spektrumda P-Cl bağlarına ait pikler 600 ve 524 cm^{-1} 'de görülmektedir.



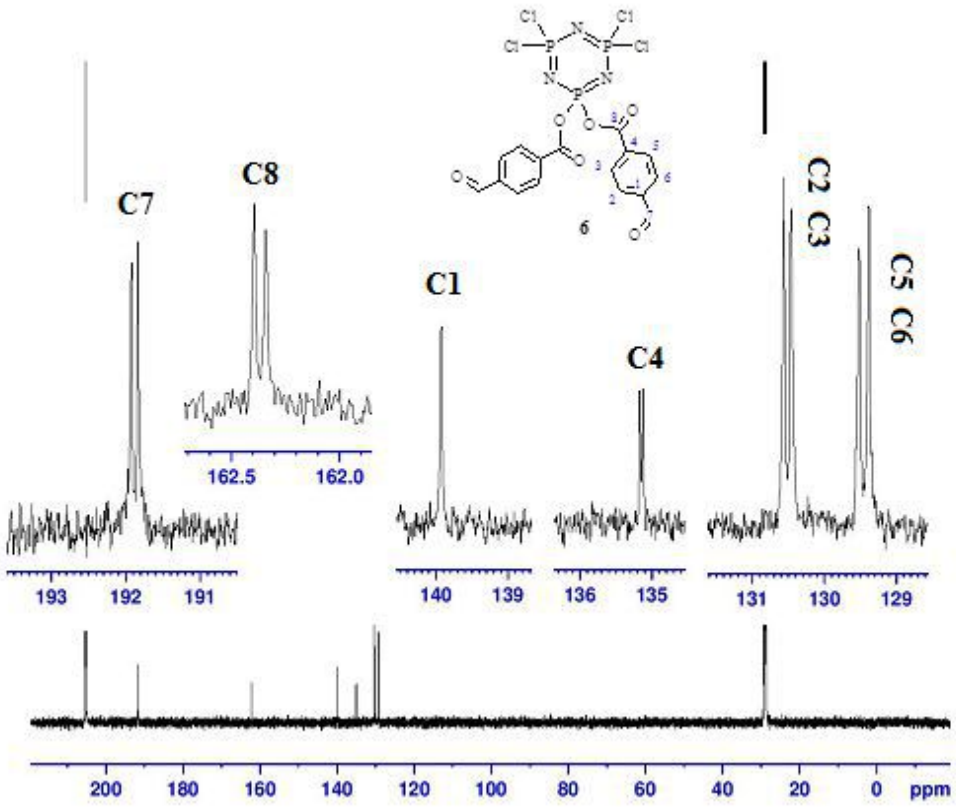
Şekil 4.30. Bileşik 6'ya ait FTIR spektrumu

Şekil 4.30'daki IR spektrum saflaştırma işleminden sonra elde edilen bileşik **6**'ya aittir. Bu spektrumda 1790 ile 1700 cm^{-1} arasında karbonil bağına ait üç pik görülmektedir. Bu pikler fromil, simetrik ve asimetrik karboksilat karbonillerine aittir. bileşiğin saflaştırması kromatografik yöntemle tam olarak gerçekelştrildiği için bileşik içerisinde karboksilik asit ve tepkimede oluşan anhidridinin olması mümkün değildir. Dolayısıyla, bu karbonil bağına ait piklerin tamamı bileşik **6**'ya aittir. Bileşik **6** yapı itibariyle anhidrit yapısına benzemektedir. Bu yüzden karboniller için asimetrik ve simetrik C=O pikleri görülmesi gerekmektedir. Spektrumda fosfazen yapısı için karakteristik olan P=N bağına ait pikler 1240 ile 1180 cm^{-1}'de şiddetli pikler görülmektedir. Karboksilik asitlerin fosfora bağlandığı bağa ait pik 1012 cm^{-1}'de görülmektedir. Yine fosfazen halkası için önemli olan P=N-P yapısına ait çoklu pik 870 ile 845 cm^{-1}'de görülmektedir. Fosfazen halkasındaki klorların varlığını gösteren pikler 580 ve 500 cm^{-1}'de şiddetli pik olarak spektrumda görülmektedir. Bu spektrum bileşik **6** için önerilen yapıya ait delillerden biridir.



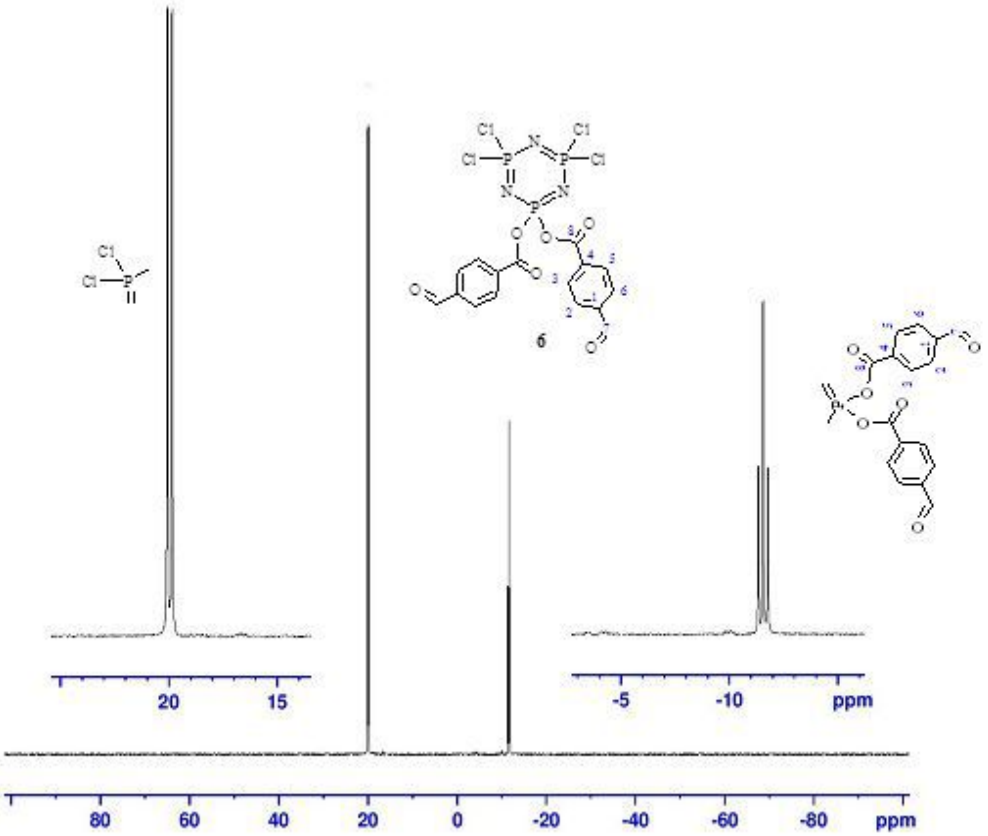
Şekil 4.31. Bileşik **6**'nın ^{1}H NMR spektrumu

Bileşik **6**'nın ^{1}H NMR spektrumunda pikler 8,50 ile 8,0 ppm arasında aromatik proton pikleri ve 10,20 ppm'de formil proton piki görülmektedir. Bu pikler dışında NMR çekildiği çözücüye ait pikler hariç hiçbir pik spektrumda görülmemektedir. Bu spektrumda özellikle tepkimede aşırısı kullanılan karboksilik asit protonuna ait 14 ile 10 ppm arasında pik görülmemektedir. Bu sonuçta bileşiğimizin içerisinde karboksilik asit olmadığının en önemli delilidir. Spektrumdaki 3 ve 2 ppm'deki pikler NMR çekildiği çözücü olan aseton-D içindeki su protonlarına ve aseton protonlarına aittir. Bileşiğin proton spektrumu önerilen yapıyı tam olarak desteklemektedir. Bileşik içerisinde safsızlık olmadığı spektrumdan anlaşılmıştır.



Şekil 4.32. Bileşik **6**'in ^{13}C NMR spektrumu

Bileşik **6**'nın ^{13}C NMR spektrumunda 6 karbon piki görülmekte ve piklerin biri hariç diğerleri ikili görülmektedir. Bileşik **6**'nin yapısında kimyasal çevresi farklı 6 karbon vardır. Bileşiğin yapısında formil ve simetrik-asimetrik karbonil karbon pikleri 191,80 ve 162,40 ppm'de ikili olarak çıkmıştır. Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu önerilen bileşikle kesin olarak uyumludur.



Şekil 4.33. Bileşik **6**'nın ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **6**'nın ^{31}P NMR spektrumunda ikili ve üçlü iki pikler görülmektedir. Spektrumda bu iki farklı pik dışında zayıfta olsa başka pik görülmemektedir. Bu spektrum, elde edilen bileşiğin tek bir organosiklotrifosfazene ait olduğunu göstermektedir. Bu şekildeki pikler iki tür organosiklotrifosfazen bileşiğinde görülür. Bunlardan birincisi, yer değişirime neticesinde fosfazen halkasında bir organik grup bağladığında. İkincisi, fosfazen halkasına iki organik grup aynı fosfora bağlandığındandır. Bu spektrumdan hangi tür organosiklotrifosfazen olduğunu belirlemek mümkün değildir. Ancak, bu bileşiklere ait pik değerleri bilinir ise o halde elde edilen bileşiğin hangisi olduğuna karar verilir. Bu analiz, diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde elde edilen bileşiğin fosfazen halkasına iki karboksilik asidin bağlandığını bir organosiklotrifsofazen olduğu anlaşılmıştır.

Bileşik **6**'nın elementel analiz değerleri teorik ve deneysel analiz sonuçları Çizelge 4.5'de verildi. Elde edilen bileşikte elementel analiz cihazının miktarını

belirleyeceği elementler C, H ve N dir. Bu analiz sonucu teorik değerlerle kabul edilebilir sınırlar içerisinde değildir. Fakat, elde edilen sonuçlar fosfazen halkasına bir karboksilik asit grubunun bağlanmasına ait değerler de değildir. Elde edilen bu analiz sonucu bileşik **6** için önerilen yapıya daha yakındır. Bu analiz sonucu diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde bileşik **6**'nın saf olmadığına veya bileşik **6** önerildiği yapıda olmadığını söylemek mümkün değildir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asitlerin tepkimeleri ile ilgili bu tez çalışması neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asitlerin tepkimelerinde nükleofilik yer değiştirmenin gerçekleştiği ve organofosfazenlerin oluştuğu belirlendi. Litertürdeki konuyla ilgili çalışmalarda bu tür tepkimelerde organofosfazenlerin oluşmadığı belirlenmiştir. Elde ettiğimiz bu sonuç fosfazen kimyası için yeni bir kapı açmaktadır. Bu konular konuyla ilgilenen araştırmacılar tarafından çalışılmamaktadır. Çünkü, bu tür tepkimeler fosfazen halkasını bozan tepkimler olarak bilinmektedir.
2. Oda şartlarındaki benzoik asit türevlerinin bu tür tepkimelerinden disubstitüe organosiklotrifosfazen oluşacağı belirlendi. Oluşan ürünlerin benzoik asit türevin yapısına etki etmediği anlaşıldı. Bu tür tepkimeler farklı tepkime şartlarında gerçekleştirilerek farklı sayıda substitüent bağlı organofosfazenlerden türetilmelidir.
3. Argon veya azot gazı atmosferi kullanmadan da hekzaklorosiklotrifsofazen ile aromatik karboksilik asit türevlerinin tepkimelerinin gerçekleştiği belirlendi. Hekzaklorosiklotrifsofazen ile organik nükleofillerle tepkimeleri argon veya azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmektedir. Ama bu çalışmada bu atmosfer ortamı kullanılmadığı halde saf olarak organofosfazen elde edilebileceği anlaşıldı. Bu ortamlar üç nedenle kullanılır. Birincisi, tepkimeye giren maddelere havada bozunurdur. İkincisi, oluşan bileşikler havada bozunuyordur. Üçüncüsü, tepkimeye giren ve tepkimede oluşan bileşikler havadaki oksijen gazı ve suyla tepkime veriyordur. Hekzaklorosiklotrifsofazen, organik nükleofiller Grignarda ve organolityum bileşikleri hariç ve oluşan bileşikler havada bozunmaz ve havadaki gazlarla tepkime vermemektedir. Bu nedenle çalışmamızda kullandığımız karboksilik asitler ve oluşan bileşiklerin havada bozunmadığı anlaşıldı.

4. Bu tür tepkimelerde disubstitüe organosiklotrifsofazen ile birlikte az miktarda karboksilik asit anhidridin oluştuğu belirlendi. Literatürdeki bu tür çalışmalarda da anhidrit oluştuğu tespit edilmişti. Ama bu çalışmada anhidrit yan ürün olarak oluştuğu belirlendi.
5. Bu tür tepkimelerden karboksilik asitten nitril türevinin oluşmadığı IR spektrumda 2000 ile 2200 cm^{-1} nitril piki görülmemesinden anlaşıldı. Literatürdeki çalışmalarda bu tür tepkimelerde nitril bileşiğinin de oluştuğu belirtilmiştir. Bu tezde, nitirlin oluşup oluşmadığını belirlemek amacıyla tepkime sonrasında elde edilen karışımın IR'sı alındı. Bu spektruma göre nirtil bileşiklerin oluşmadığı anlaşılmıştır.
6. Aromatik karboksilik asit türevlerinden oluşan beyaz katı disubstitüe organosiklotrifsofazenlerin oda şartlarında kararlı olduğu IR analiziyle anlaşıldı. On beş günlük bir sürede her gün elde edilen bileşiklerin IR spektrumu alındı. Spektrumlar incelendiğinde birinci gün çekilen IR spektrumuyla 15. gün çekilen sepktrum arasında fark olmadığı görüldü. Eğer elde edilen bileşikler bozunmuş olsa idi spektrumlar arasında farklılık görülürdü.

Bu çalışmayla halofosfazen-karboksilik asit tepkimesinden literatürdeki çalışmaların tam aksine organofosfazen oluştuğunu belirledik. Fakat daha bu konuda cevaplamayı bekleyen birçok soru bulunmaktadır. Bilindiği gibi çok sayıda karboksilik asit bileşikleri mevcuttur. Bundan sonra diğer organik nükleofillerden çok sayıda organofsofazen sentezlenmeye başlanılacaktır. Karboksilik asitlerden türetilen organofosfazenden bir tane sentezlenmediğinden bu tür bileşiklerin fiziksel, kimyasal, spektroskopik ve biyolojik özellikleri bilinememektedir.

Son cümle olarak, bu çalışma fosfazen kimyasında yeni bir çalışma konusunun ortaya çıkmasına sebep olacaktır.

KAYNAKLAR

ALLCOCK, H. R., and PRANGE, R., 2001. Poly(phosphazene-ethylene oxide) Di- and Triblock Copolymers as Solid Polymer Electrolytes. Macromolecules, 34(16): 4563-4570.

ALLCOCK, H. R., DESORCİE, J. L., and RİDİNG, G. H., 1987. The organometallic chemistry of phosphazenes. Polyhedron, 6(2): 119-157.

ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorue-Nitrogen Compounds. Academic Press, New York and London, 512s.

ALLEN, C.W., 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes. Coordination Chemistry Reviews,130(6): 137-173.

ALLEN, C.W., 1870. The chemistry of phosphazenes. Journal of Chemical Sociecity and Chemical Communication, 32(5): 152-157.

ASLAN, F., OZTÜRK, A. I., and SOYLEMEZ, B., 2017. Synthesis of fluorescence organocyclotriphosphazene derivatives having functional groups such as formyl, Schiff base and both formyl and Schiff base without using Ar or N_2 atmosphere. Journal of Molecular Structure, 1137(5): 387-395.

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

BAİLLARGEON, A. L., and MEQUANİNT, K., 2014. Biodegrable Polyphosphazene Biomaterials for Tissue Engineering and Delivery of Therapeutics. Bio Med Research International, 112(14): 16-20.

BAROLİ, B., DELOGU, G., FADDA, A.M., PODDA, and G., SİNİCO, C., 1983. Vesicle formation from hexasubstituted cyclophosphazenic derivatives. International Journal of Pharmcy, 199(4): 101–107.

BROWN, D. E., RAMACHANDRAN, K., CARTER, K. R., and ALLEN, C. W., 2001. Poly[(vinyloxy)cyclophosphazenes]. Macromolecules, 34(26): 2870–2875.

BEZMAN, I. I., and REED, W. R., 1960. Nitrile Formation by Reaction of Triphosphonitrilic Chloride with Carboxylic Acid Salts. Journal of American Chemical Sociecty, 82 (9): 2167-2168.

BULLOCH G., and KEAT R., 1979. Aminolysis reactions of 1-dichlorophosphinyl-2,2,2-trichlorophosphazene, $Cl2P(O)\cdot N_xPCl_3$. Inorganica Chemica Acta, 33 (1): 245-248.

CAGLIOTI, L., POLONI, M., and ROSINI, G., 1968. Phosphonitrilic Chloride as Activator of Carboxylic Acids; Formation of Amides and Hydrazides. The Journal of Organic Chemistry, 99(7): 2979-2981.

CHANG, S., SANG, B. L., BAE, H. L., HYUNG-WOOK, H., KYUNG-TAE, L., YOUN, S. S., 2003. Synthesis and Antitumor Activity of Novel Thermo Sensitive Platinum(II)–Cyclotriphosphazene Conjugates. Journal of Controlled Release, 90(4): 303–311.

CHAPLİN, A. B., HARRİSON, J. A., and DYSON, P. J., 2005. Revisiting The Electronic Structure Of Phosphazenes. Inorganic Chemistry, 44(23): 8407-8417.

CHO, Y., BAEK, H., and SOHN, Y.S., 1999. Thermal Polymerization of Hexakis (Pyridinoxy) Cyclotriphosphazenes: Ring-Opening Polymerization of Ring-

Strain-Free Cyclic Trimers Fully Substituted by Organic Groups. Macromolecules, 32(7): 2167-2172.

DEWAR, M. J. S., LUCKEN, E. A. C. and WHİTE HEAD, M. A., 1960. The Structure of the Phosphonitrilic Halides. Journal of Chemical Sociecity, 1(1): 2423-2429.

DUAN, S., YANG, X., and MAO, J., 2013. Osteo Conpatibiliy Evuluation of Poly (Glycineethyl Ester-Co-Alanieethyl Ester) Phosphazene With Honey Comb-Patterned Surface Topography. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 101(2): 307-317.

GLERİA, M., and JAEGER, R., 2001. Aspects of Phosphazene Research. Journal of Inorganic and Organometal Polymers, 11(1): 1-45.

GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., and GÜR, A., 2002. Synthesis, Characterization, in Vitro Degradation and Cytotoxicity of poly[bis(Ethyl 4-aminobutyro) Phosphazene]. Reactive & Functional Polymers, 52 (2): 71–80.

HUİZEN, A. A., WİLTİG, T., VAN DE GRAMPEL, J. C., LELİEVELD, P., VAN DER MEER-KALVERKAMP, A., LAMBERTS, H. B., and MULDER, N. H., 1986. Isomerdependent Cytostatic Activity of Bis(1-aziridinyl) Cyclophosphazenes. Medical Chemistry, 29(3): 1341-1345.

ORME, C. J., HARRUP, M. K., MCCOY, J. D., WEİNKAUF, D. H., and STEWART, F. F., 2013. Pervaporation of Water-dye, Alcohol-dye, and Water Alcohol Mixtures Using a Polyphosphazene Membrane. Journal Of Membrane Science, 197(1-2): 89-101.

ÖZTÜRK, A., YILMAZ, Ö., KIRBAG, S., and ARSLAN, M., 2000. Antimicrobial and Biological Effects of Ipemphos and Amphos on Bacterial and Yeast Strains. Cell Biochemical Functions, 18(2): 117-126.

KOCAK, S. B., OZTURK, Z. A., HOKELEK, T., ONER, Y., and ACİK, L., 2015. Syntheses, Spectroscopic Properties, Crystal Structures, Biological Activities, and Dna İnteraction of Heterocyclic Amine Substituted Spiro-Ansa-Spiro and Spiro-Bino-Spiro-Phosphazenes. Inorganica Chimica Acta, 4068(5): 160-170.

SONG, M., and YANG, A. L., 2013, Organo Phosphazene Synthesis From the Reaction of Organohalocyclotrifosphazine With l-aspartic Acid Ester. Medical Chemistry, 19(6): 1041-1049.

USLU, A., and GÜVENALTIN, Ş., 2010. The Investigation of Structural and Thermosensitive Poperties of New Phosphazene Derivatives Bearing Glycol and Amino Acid. Dalton Transactions 39(44): 10685-10691.

USLU, A., BALCI, C. M., YUKSEL, F., OZCAN, E., DURAL, S., and BESLİ, S., 2017. The Investigation of Thermosensitive Properties of Phosphazenederivatives Bearing Amino Acid Ester Groups. Journal of Molecular Structure, 1136 (7): 90-99.

WAGNER, A.J., and VOS, A., 1968. The Crystal Structure of Compounds With (N-P) n Rings IV. The Stable Modification (T Form) of Tetrameric Phosphonitrilic Cloride, N4P4Cl8. Acta Crystolography B, 24 (3); 707-713.

WALSH, E.J., and DERBY, E., 1975. The Preparation of a Carboxylic-Phosphazene Salt. Inorganica Chimica Acta, 14(5): 40-46.

YANGHA C., HYOUNGGEE B., and YOUN S. S., 1999. Functionalization of Organo Phosphazene Trimers: Synthesis and Characterization of hexakis (Dicarboxylic Amino Acid Ester) Cyclotriphosphazenes and Their Salt Derivatives. Polyhedron 18(13): 1799–1804.

YOKOYAMA, M., CHO, Y., and AIDA, R., 1963. Reactions of Triphosphonitrilic Chloride with Carboxylic Acids. Kgyo Kagaku Zasshi, 66(5): 609-613.

ZHU, Y., FU, J., ZHU, L., TANG, X., and HUANG, X., 2008. Preparation of Novel Hybrid İnorganic–Organic Hollow Microspheres via a Self-Template Approach. Polymers International, 57(4): 449–453.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	: Sultan GÖKTAŞ
Uyruğu	: T. C.
Doğum Yeri ve Tarihi	:16/11/1982
Telefon	: 05063161975
e-Mail	:sultanabbasoglu@mynet.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Siverek Lisesi	1999
Üniversite	: Pamukkale Üniversitesi, Denizli	2003
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi, Şanlıurfa	2008

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi Yeri
2003	Milli Eğitim	Şanlıurfa
2005-2009	Harran Üniversitesi	Şanlıurfa
20010-2019	Milli Eğitim	Şanlıurfa

UZMANLIK ALANI : Kimya

YABANCI DİLLER : İngilizce

EKLER

EK 1: YAYINLAR

Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

Doktora tezinden üretilen yayın

GÖKTAŞ, S., ASLAN, F., 2019. Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Belirli Karboksilik Asitlerden Organosiklotrifosfazen Üretimi ve Kimyasal Özellikleri. Harran Üniversitesi mühendislik dergisi (Kabul edildi).