T.C
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BAZI ALİFATİK KARBOKSİLİK ASİTLERDEN ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Orhan PAMUKÇU

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2021

T.C
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BAZI ALİFATİK KARBOKSİLİK ASİTLERDEN ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Orhan PAMUKÇU

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2021

ONAY SAYFASI

Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında Orhan PAMUKÇU'nun hazırladığı "**Bazı Alifatik Karboksilik Asitlerden Organosiklotrifosfazenlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**" konulu bu çalışma 11/09/2020 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. Ali İhsan ÖZTÜRK …….

Üye : Prof. Dr. Veli KASIM ……

Üye : Prof. Dr. Serhan URUŞ …….

Üye : Prof. Dr. Hüseyin KÖKSAL ……

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:

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ vi
SİMGELER DİZİNİ vii
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 2
2.1. Fosfazenlerin karboksilik asitlerle reaksiyonlarıyla ile ilgili çalışmalar 2
3. MATERYAL ve YÖNTEM 10
3.1. Materyal 10
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler 10
3.1.2. Kullanılan cihazlar 10
3.2. Yöntem 10
3.2.1. 2,2-di(asetoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazenin(2) sentezi 10
3.2.2. 2,2-di(bütiroiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin(3) sentezi 11
3.2.3. 2,2-di(4-kloro-sinnamoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazenin (4) sentezi 12
3.2.4. 2,2-di(4-kloro-fenilasetoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazenin (5) sentezi 12
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 14
4.1. Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen(1) spektroskopik analizi 14
4.2. 2,2-di(asetiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazen (2) 15
4.3. 2,2-di(butanoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazen (3) 20
4.4. 2,2-di(4-kloro-fenil)prop-2-enoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (4) 26
4.5. 2,2-di(4-kloro-fenil-asetiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazen (5) 31
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 36
5.1. Sonuçlar 36
KAYNAKLAR 38

ÖZET

Doktora Tezi

Bazı Alifatik Karboksilik Asitlerden Organosiklotrifosfazenlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Orhan PAMUKÇU

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN
Yıl: 2021, Sayfa:40

Bu çalışmada, organosiklotrifosfazen elde etmek için Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile bazı alifatik karboksilik asitlerin tepkimeleri trietilamin varlığında oda şartlarında THF çözücüsünde argon veya azot gazı kullanmadan gerçekleştirildi. Asetik asit, butirik asit, 4-klor-sinamik asit ve 4-klor-fenilasetik asit alifatik karboksilik asit olarak kullanıldı. Tepkimelerin tamamında yer değiştirme tepkimesinin gerçekleştiği ve disubstitüe organosiklotrifosfazenin oluştuğu belirlendi. Ayrıca, tepkimede oluşan trietilamonyum klorür tuzunun miktarı da belirlendi. Bu tuzun miktarının hekzaklorosiklotrifosfazendeki iki klorün yer değiştirdiğine karşılık geldiği tespit edildi. Tepkimelerde karboksilik asitlerin anhidritleri az miktarda oluşur iken karboksilik asitlerin nitrillerinin oluşmadığı FT-IR spektrumlarından anlaşıldı. Bileşiklerin saflıkları ince tabaka ve kolon kromatografisi teknikleri kullanıldı. Bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında FT-IR ve NMR(^{1}H, ^{13}C, ^{31}P) analiz teknikleri ile belirlendi

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazen, Siklotrifosfazen, Organofosfazen, Karboksilik asit

ABSTRACT

PhD Thesis

The Synthesis and Characterization of the Organocyclotriphosphazenes from Some Aliphatic Carboxylic Acids

Orhan PAMUKÇU

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

Supervisor: Doç. Dr. Fatih ASLAN
Year: 2021, Page: 40

In this study, the reactions of hexachlorocycloriphosphazene with aliphatic carboxylic acids were performed for organocyclotriphosphazene in room conditions in THF solvent in presence of K_2CO_3. Acetic acid, butyric acid, 4-chloro-cinnamic acid and 4-chloro-phenyl acetic acid were utilized as aliphatic carboxylic acids. All of the reactions were determined to have a displacement reaction. It was determined that the disubstituted organocyclotriphosphazene derivatives were formed in these reactions. Although carboxylic acid anhydrides occur in small amounts in reactions, the carboxylic acid nitriles could not be detected. Thin layer and column chromatography methods were used for purification of compounds. The structures of the compounds were determined by IR and NMR spectroscopy

KEY WORDS: Phosphazene, Cyclotriphosphazenes, Organophosphazene, Carboxylic acid.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın konusunu veren, konuyla ilgili yöntemi belirleyen, tezimin deneysel çalışmasının gerçekleştirilmesinde yardımcı olan ve çalışmamın sonuçlarının değerlendirmesin de yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Fatih ASLAN'a teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile sodyum benzoatın tepkimesi 3
Şekil 2.2. Hezaklorosiklotrifosfazen ile gümüş trifloroasetatın tepkimesi 3
Şekil 2.3. Hezaklorosiklotrifosfazenle sodyumkarboksilatların amin varlığında A metoduyla tepkimesi ……4
Şekil 2.4. Hezaklorosiklotrifosfazenle sodyumkarboksilatların hidrazin varlığında A metoduyla tepkimesi 4
Şekil 2.5. Hezaklorosiklotrifosfazenle sodyumkarboksilatların fenilhidrazin varlığında A metoduyla tepkimesi 4
Şekil 2.6. Hezaklorosiklotrifosfazenle karoksilikasidin trietilamin varlığında B metoduyla tepkimesi. 5
Şekil 2.7. Hezaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asidin tuzlarının tepkimesi 5
Şekil 2.8. Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile karboksilik asidin tuzlarının tepkimesi 6
Şekil 2.9. Poli(dikloro)fosfazenle glisinin tepkimesinden organofosfazen sentezi 7
Şekil 2.10. Poli(dikloro)fosfazenle alaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi 7
Şekil 2.11. Poli(dikloro)fosfazenle valaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi 7
Şekil 2.12. Poli (dikloro) fosfazenle fenialaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi 8
Şekil 2.13. Organohalosiklotrifosfazen ile L-aspartik asidin esterininin tepkimesinden organo-fosfazen sentezi..... 8
Şekil 2.14. Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile amino dikarboksil asit esterlerinin tepkimesinden organofosfazen sentezi 9
Şekil 3.1. 4'ün sentez şeması 12
Şekil 3.2. 5'in sentez şeması 12
Şekil 4.1. Bileşik 1 14
Şekil 4.2. 1'in FT-IR spektrumu 14
Şekil 4.3. 1'in 31P NMR spektrumu 15
Şekil 4.4. 2'nin yapı formülü 16
Şekil 4.5. 2'nin sentezindeki reaksiyon karışımına ait FT-IR spektrumu 16
Şekil 4.6. Bileşik 2'ye ait FT-IR spektrumu.....17
Şekil 4.7. 2'nin 1H NMR spektrumu (DMSO-D) 18
Şekil 4.8. 2'nin 1H NMR spektrumu (D2O) 18
Şekil 4.9. 2'nin 13C NMR spektrumu.....19
Şekil 4.10. Bileşik 2'nin 31P NMR spektrumu (DMSO-D çözücüsünde) 19
Şekil 4.11. 2'nin 31P-NMR (D2O çözücüsündeki) spektrumu.....20
Şekil 4.12. 3'ün yapısal formülü 21
Şekil 4.13. Bileşik 3'ün sentezindeki reaksiyon karışımına ait FT-IR spektrumu 22

Şekil 4.14. 3'e ait FT-IR spektrmu.....23
Şekil 4.15. 3'ün 1H NMR spektrumu (DMSO-D çözücüsünde).....24
Şekil 4.16. 3'ün 1H NMR (D2O çözücüsünde) spektrumu.....24
Şekil 4.17. Bileşik 3'ün 13C NMR (DMSO-D) spektrumu.....25
Şekil 4.18. 3'ün 31P NMR (D-MSO-D) spektrumu.....25
Şekil 4.19. 3'ün 31P NMR spektrumu (D2O).....26
Şekil 4.20. 4'ün yapısal formülü.....27
Şekil 4.21. Bileşik 4'iün sentezindeki tepkime karışımına ait FT-IR spektrumu.....28
Şekil 4.22. 4'e ait FT-IR spektrumu.....28
Şekil 4.23. 4'ün 1H NMR spektrumu.....29
Şekil 4.24. 4'ün 13C NMR spektrumu.....30
Şekil 4.25. 4'ün 31P-NMR spektrumu.....30
Şekil 4.26. Bileşik 5'in yapısal formülü.....31
Şekil 4.27. 5'in sentezindeki reaksiyon karışımına ait FT-IR spektrumu.....32
Şekil 4.28. Bileşik 5'in ait FT-IR spektrumu.....33
Şekil 4.29. Bileşik 5'in 1H NMR spektrumu.....33
Şekil 4.30. Bileşik 5'in 13C NMR spektrumu.....34
Şekil 4.31. Bileşik 5'in 31P NMR spektrumu.....34

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. 2'nin IR ve NMR sonuçları 16
Çizelge 4.2. 3'ün FT-IR ve NMR sonuçları 21
Çizelge 4.3. 4'ün IR ve NMR analiz sonuçları 27
Çizelge 4.4. 5'in IR ve NMR analiz sonuçları 32

SİMGELER DİZİNİ

g	gram
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infirared
mL.	Mililitre

1. GİRİŞ

Organik grup veya grupların bağlı olduğu organofosfazen bileşikler en fazla halkalı ve poli fosfazenden türetilmiştir. Bunlardan en yaygın çalışılanı halkalı bir fosfazen olan hekzaklorosiklotrifosfazendir. Bu bileşik oda şartlarında kararlı, katı ve çok kolay yer değiştirme tepkimesi vermektedir. Organofosfazenlerin birçok kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu özellikler organofosfazenin yapısındaki organik yapıya bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Hekzaklorosiklotrifsofazen nükleofilik özellik gösteren bileşiklerle çok basit şartlarda çok hızlı tepkime vermektedir. Literatürde bilinen organosiklotrifosfazenler alkol, fenol, amin, anilin, tiyol, Grignard ve organolityum bileşiklerinden oluşturulmuştur. Bu çalışmalarda, nükleofilik özellik gösteren karboksilik asitler ve amidlerden elde edilmiş bir tek organofosfazen bulunmamaktadır. Bu iki maddeden karboksilik asitler ile fosfazen bileşiklerden yalnız hekzaklorosiklotrifosfazenin tepkimeleri ile alakalı olarak 1960-1980 yılları arasında bazı çalışmalara rastlanmıştır. Fakat, bu çalışmalardan da beklenen bileşik olan orgnasosiklotrifosfazen saf olarak elde edilip özellikleri belirlenememiştir. Hatta, bu çalışmaların bazılarında organosiklotrifosfazenin oluşmadığı da tespit edilmiştir. Bu çalışmaların tamamında bu tür tepkimelerden karboksilik asit anhidridi, karboksilik asit nitrili ve fosfor bileşiği olduğunu inanılan sodyumtrimetafosfat oluştuğu belirlenmiştir. Bundan sonra, bu tür tepkimelerde hekzaklorosiklotrifosfazenin katalizör görevi yaptığı değerlendirilmiştir. Hekzaklorosiklotrifosfazenin katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada aminlerden amid hidrazinlerden hidrazidler elde edilmiştir.

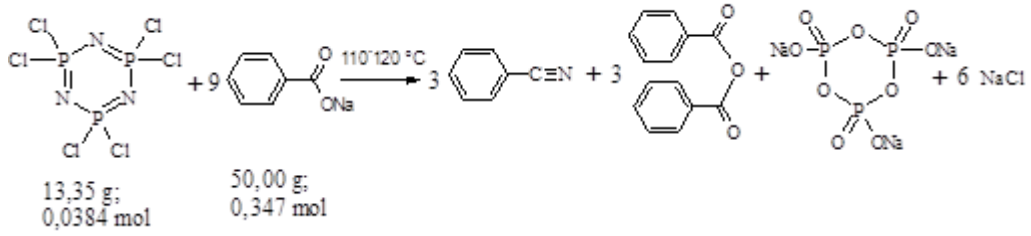
Bu çalışmada, Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile asetik asit, butirik asit, 4-klor-sinnamik asit ile 4-klor-fenilasetik asidin tepkimesi THF çözücüsünde bazik ortamda gerçekleştirildi. Bu tepkimelerin tamamında beyaz katı disubstitüe organosiklotrifosfazen elde edildi. Tepkimelerin tamamında nitril bileşiğinin oluşmadığı FT-IR spektroskopisiyle belirlendi. Tepkimelerde yalnız bütanoik asitten anhidrit oluşur iken diğer asitlerden anhidrit oluşmadığı anlaşıldı.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile organik nükleofillerin yer değiştirme tepkimesi vermekte ve bugüne kadar 10.000 üzerinde organofosfazen elde edilmiştir. Literatürde oluşturulan organofosfazenler alkol, fenol, amin, tiyol, Girgnard ve organolityum nükleofillerden türetilmiştir. Bunların dışında karboksilik asitler ve amidler de organik nükleofillerdir. Fakat, bu iki nükleofilden karboksilik asitlerden organofosfazen oluşturmak için çalışma yapılmış olmasına rağmen, bunlardan saf organofosfazen oluştuğu belirlenememiştir. Karboksilik asitlerin halofosfazenlerle tepkimelerinden organofosfazen yerine karboksilik asit anhidridi, karboksilik asit nitrili ve sodyumtrimetafosfazen olduğuna inanılan bir fosfor bileşiği oluştuğu belirlenmiştir. Bu yüzden de 1980 yılından bugüne kadar bu konuda çalışma da yapılmamıştır.

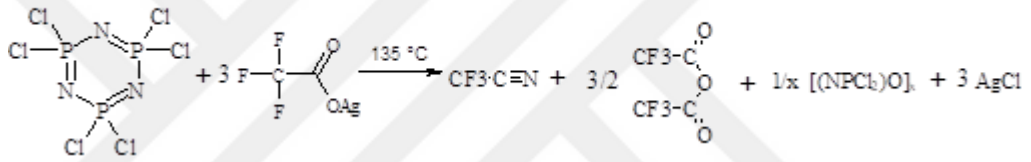
2.1. Fosfazenlerin karboksilik asitlerle reaksiyonlarıyla ile ilgili çalışmalar

Halofosfazenlerle karboksilikasitlerin reaksiyonları ile alakalı ilk örnek 1960 yılında Bezman ile Reed tarafından ortaya koymuştur (Bezman ve ark., 1960). Çalışmalarında hezaklorosiklotrifosfazenle sodyumbenzoat'ın reaksiyonu solventsiz ve sıcak ortamda gerçekleştirmişlerdir. Bu reaksiyonlarda hekza(benzoil-oksi-siklo-trifosfazen) elde edilmesi beklenirken şaşırtıcı olarak benzonitril, benzoik asit anhidrit ve trisodyum metafosfat olduğunu düşündükleri fosfor bileşiği elde etmişlerdir. Bu çalışmada asetik asit, para-metoksibenzoikasit, p-klorobenzoikasit ve laurik asidin sodyum tuzlarının reaksiyonlarını da gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda da nitril ile anhidrit meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda tepkimeye ilişkin bir mekanizma ortaya koymuşlardır. Mekanizma Şekil 2.1'de verilmiştir.



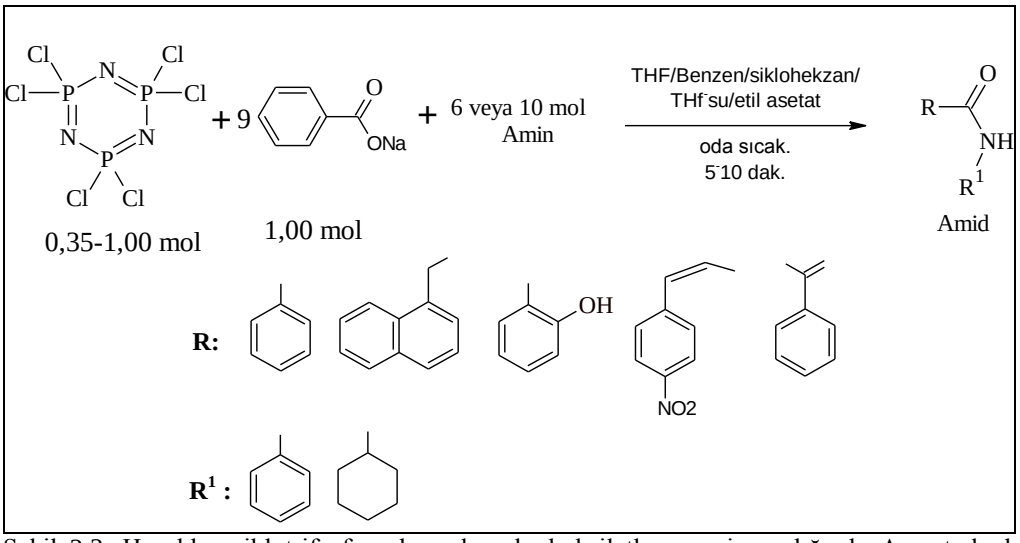
Şekil 2.1. Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile sodyum benzoatın tepkimesi

Brug'da Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile gümüş tri-floro-asetatın reaksiyonundan aynı bileşiklerin meydana geldiğini belirtmiştir (Şekil 2.2) (Allcock, 1972).

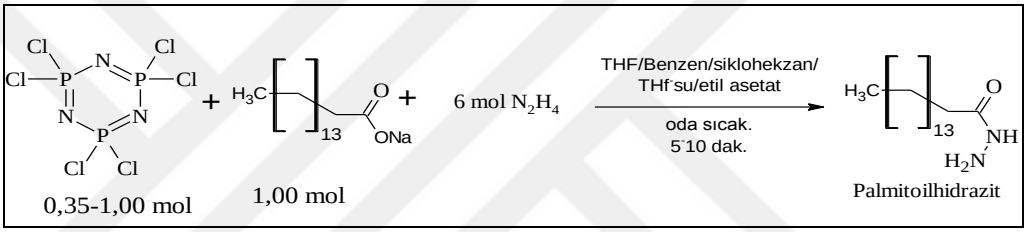


Şekil 2.2. Hezaklorosiklotrifosfazen ile gümüş trifloroasetatın tepkimesi

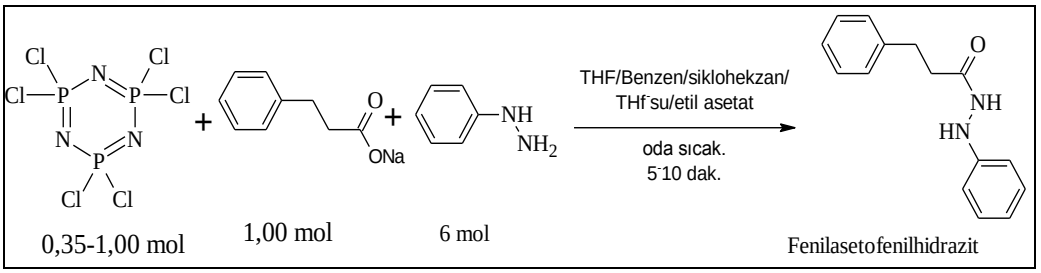
Poloni, Caglioti ile Rosini Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazenle karboksilikasit ve tuzlarının reaksiyonlarını çalışmışlardır (Caglioti ve ark., 1965). Bu araştırmada, Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile α-naftilasetikasit, benzokasit, salisilikasit, palmitik asit, p-nitrosinnamik asit, 1, 2-ketostearikasit, tiofen-2-karboksilikasit, α-fenilsinnamikasit, lithokolikasit, fenilasetikasit ile tuzlarının reaksiyonlarını A, B ve C şeklinde üç değişik yöntemle ortaya koymuşlardır. Bu reaksiyonlardan organofosfazen değil de hidrazitlerle amidler elde etmişlerdir. A'da karboksilik asitlerin tuzlarıyla beraber hidrazin ve amin kullanmışlardır. Bu metoda ait reaksiyonlar Şekil 2.3 ile Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.3. Hezaklorosiklotrifosfazenle sodyumkarboksilatların amin varlığında A metoduyla tepkimesi

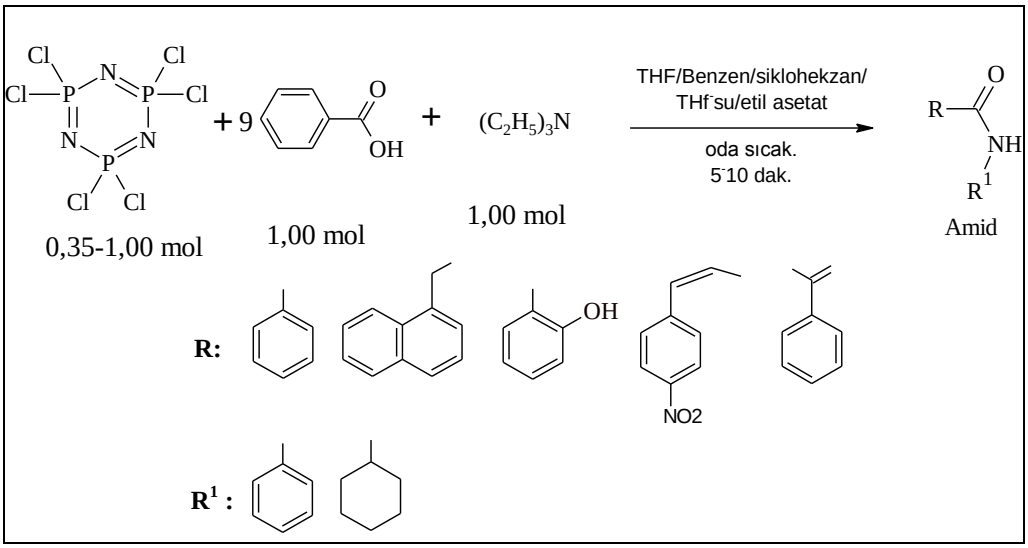


Şekil 2.4. Hezaklorosiklotrifosfazenle sodyumkarboksilatların hidrazin varlığında A metoduyla tepkimesi



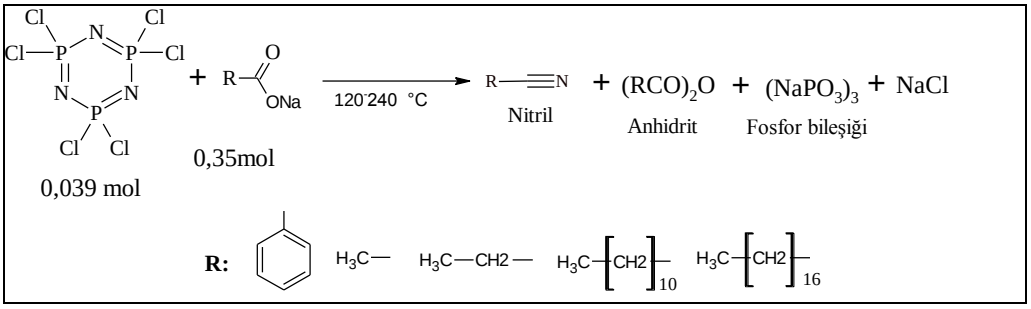
Şekil 2.5. Hezaklorosiklotrifosfazenle sodyumkarboksilatların fenilhidrazin varlığında A metoduyla tepkimesi

B yönteminde karboksilik asit ile beraber trietilamin kullanmışlardır, reaksiyon şemaları Şekil 2.6 ile Şekil 2.7 ve Şekil 2.8'te verilmiştir.



Şekil 2.6. Hezaklorosiklotrifosfazenle karoksilikasidin trietilamin varlığında B metoduyla tepkimesi

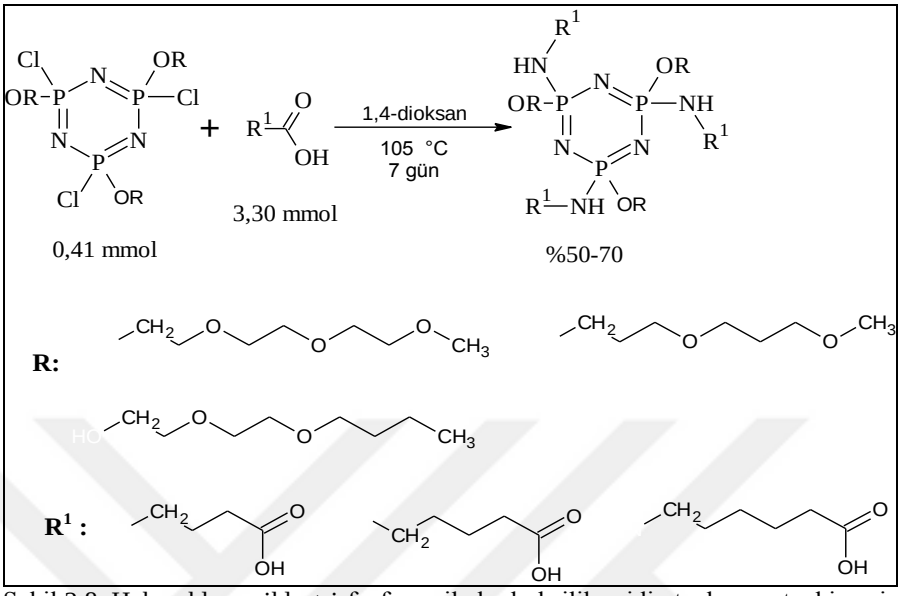
Yokoyama, Cho ve Aida Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile karboksilik asit tuzlarının reaksiyonlarını çalışmışlar ve 1963'te yayınlamışlardır (Yokoyama ve ark., 1963). Çalışmalarında karboksilikasit tuzu olarak sodyumasetat, sodyumbenzoat, sodyumdodekanoat, sodyumpropanoat, ve sodyumoktadekanoat kullanıldı. Reaksiyonların tamamında anhidrit, nitril, sodyum trimefosfat ve sodyum klorür meydana geldiğini belirlemişlerdir ve reaksiyonlara ait şema Şekil2.7'de verilmektedir.



Şekil 2.7. Hezaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asidin tuzlarının tepkimesi

Bu çalışmalardan sonra 2010 yılına kadar halofosfazenlerle karboksilikasit ile tuzlarının reaksiyonlarına dair herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. 2010'da Uslu ve Güvenaltın haloroganosiklotrifosfazen ile 5-amino-pentoikasit, 4-amino-butirikasit ve 6-amino-hekzanoik asitleri reaksiyona sokmuşlardır (Uslu ve ark., 2010).

Reaksiyonlarda amin gruplu karboksilikasitlerin, fosfazene karboksil grubundan değil de amino grubundan bağlandığını (Şekil 2.8) tespit etmişlerdir.

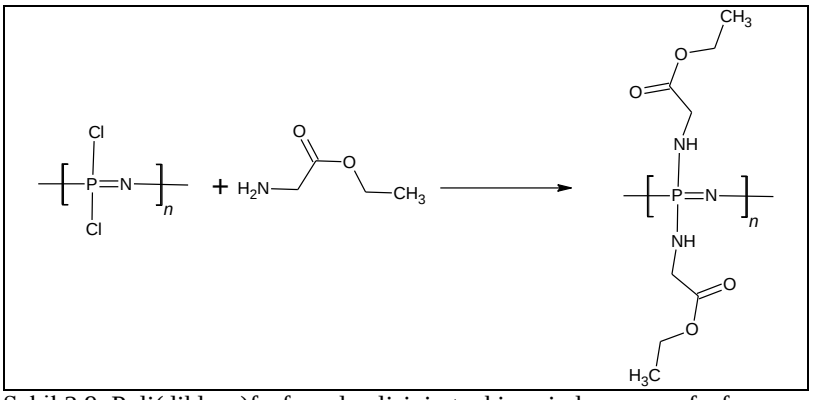


Şekil 2.8. Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile karboksilik asidin tuzlarının tepkimesi

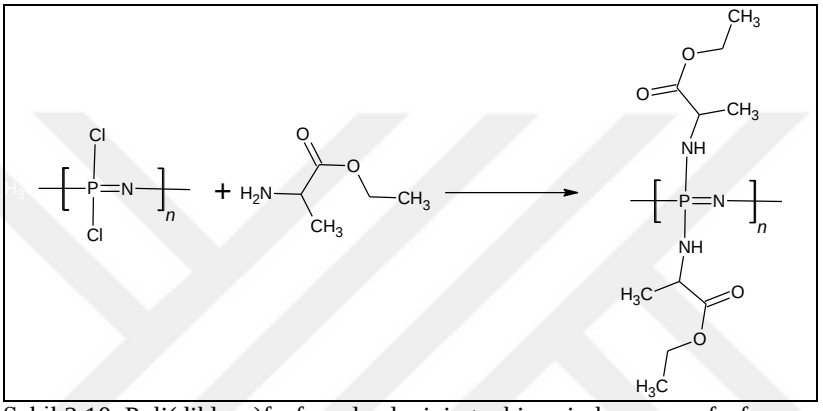
Üzerinde çalıştığımız bu konuyla ilgili yayınlanmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak, substitüe karboksilik asit olan amino asitler ile fosfazenin tepkimeleri ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar aşağıdaki bölümde verilmiştir.

2.2. Fosfazen ile amino asitlerin tepkimeleri ile ilgili çalışmalar

Poli(dikloro)fosfazen ile α-aminoasit olan alanin ve glisinin etil esterlerinin tepkimelerinde poliorganofosfazen elde etmişlerdir (Duan ve ark.; 2012). Yalnız, tepkime öncesinde her iki amino asidin asit grubu estere dönüştürülmüştür. Tepkime neticesinde aminoorganofosfazen bileşiği elde edilmiştir. Bu çalışmada, mino asit grubu fosfazen halkasına karboksilik asit üzerinden bağlanmamıştır.

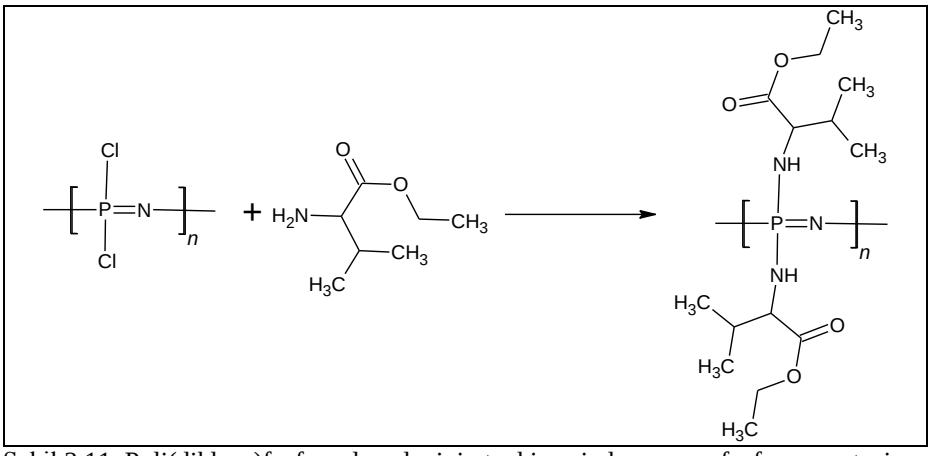


Şekil 2.9. Poli(dikloro)fosfazenle glisinin tepkimesinden organofosfazen sentezi

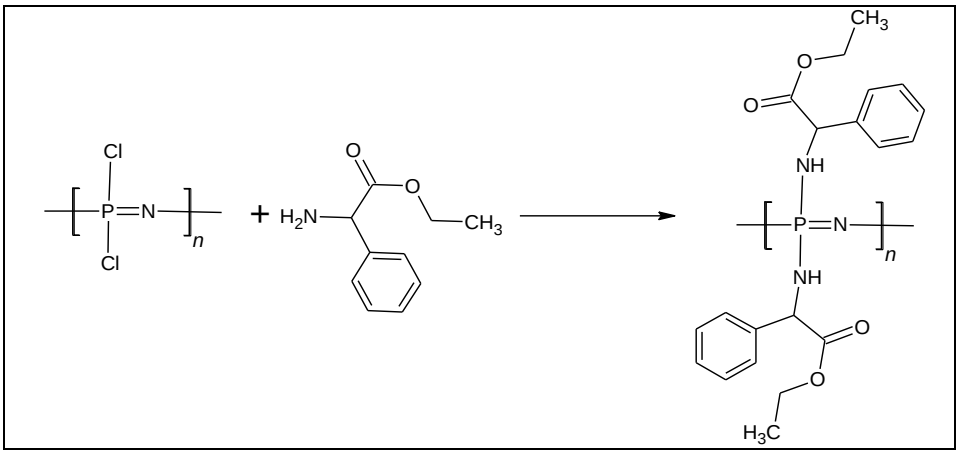


Şekil 2.10. Poli(dikloro)fosfazenle alaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi

Poli(dikloro)fosfazen ile glisinin, alanin, valin ve fenilalanin α-aminoasitlerin esterlerinin tepkimelerinden organofosfazen elde etmişlerdir (Baillargeon ve ark.; 2014). Bu çalışmada da önce amino asitlerin asit grubu estere dönüştürülmüştür.

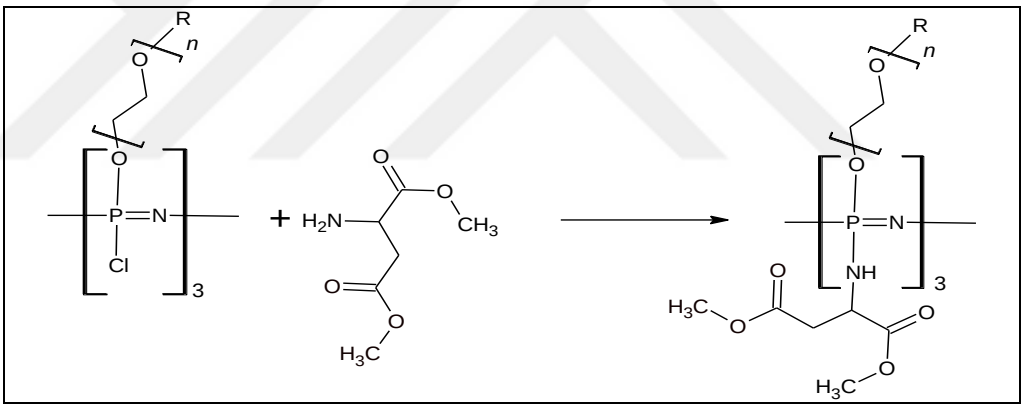


Şekil 2.11. Poli(dikloro)fosfazenle valaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi



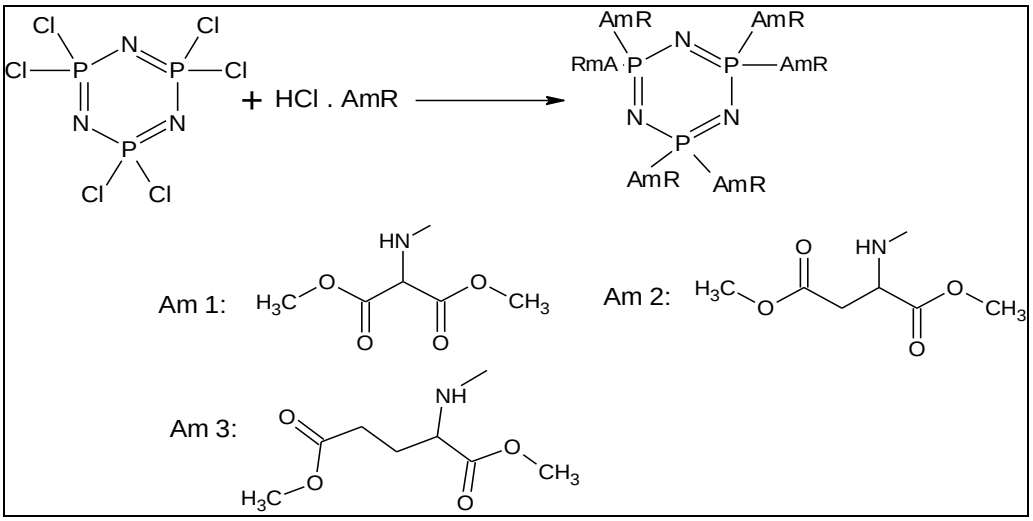
Şekil 2.12. Poli (dikloro) fosfazenle fenialaninin tepkimesinden organofosfazen sentezi

Poli (etilen glikol) taşıyan organosiklotrifosfazen ile α-aminoasit olan L-aspartik asidin esterin tepkimesinden organosiklotrifosfazen elde etmişlerdir (Song ve ark.; 2003). Tepkime öncesinde amino asitteki karboksilik asit grupları estere dönüştürülmüştür.



Şekil 2.13. Organohalosiklotrifosfazen ile L-aspartik asidin esterininin tepkimesinden organo-fosfazen sentezi

Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile dikarboksilik asit esterleri olan aminomalonat, aspartat ve glutamatın tepkimelerinden tam susbtitüe organosiklotrifosfazen elde etmişlerdir (Cho ve ark.; 19999. Bu tepkimelerde kullanılan amino asitlerdeki karboksilik asit tepkime öncesinde estere dönüştürülmüştür.



Şekil 2.14. Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen ile amino dikarboksil asit esterlerinin tepkimesinden organofosfazen sentezi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Çalışmamızın sentez ve saflaştırma aşamalarında tetrahidrofuran (THF), aseton, di-kloro-metan, etilalkol ve n-hekzan solventleri kullanılmıştır. Reaksiyonların tamamı oda şartlarında (sıcaklık ve basınç) yapılmıştır.

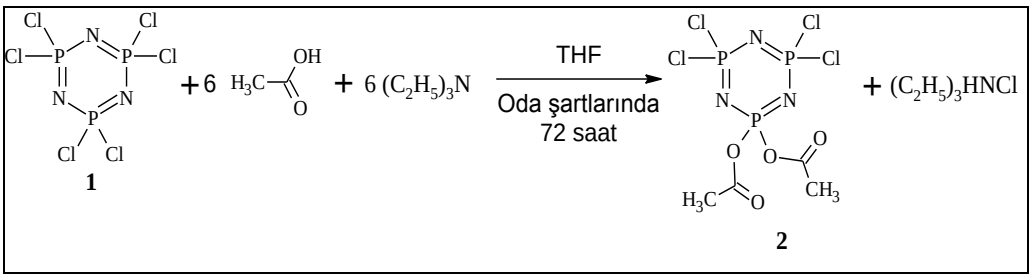
Organosiklotrifosfazenlerin elde edilmesinde kullanılan hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen $(NPCl_2)_3$, bütirik asit, asetik asit, 4-klor-sinnamik asit ve 4-klor-fenilasetik asit saflaştırılmadan kullanıldı. Elde edilen maddelerin saflaştırılması ince tabaka ve kolon kromatografisi teknikleri yardımıyla yapılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Elde edilen bileşiklerin yapı analizleri için Perkin Elmer FT-IR-ATR, Bruker 300 MHz Ultrashield TM ve erime **noktası için Electrothermal IA92 cihazları kullanıldı.**

3.2. Yöntem

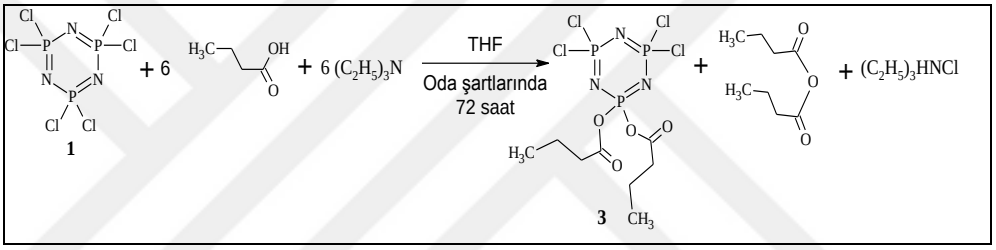
3.2.1. 2,2-di(asetoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazenin(2) sentezi



Şekil 3.1. **2**'nin sentez şeması

100 ml lik tek boyunlu cam balona heza-kloro-siklo-tri-fosfazen (0,719 mmol) ve $(C_2H_5)_3N$'in (4,314 mmol ,30 mL) THF'deki karışımına (0,26 mL; 4,314 mmol) asetik asit eklendi. Tepkime üç gün oda şartlarında sürdürüldü ve daha sonra oluşan trietilamonyum tuzu süzüldü, oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldı (0,19 g). Süzüntünün çözücü uzaklaştırıldıktan sonra karışım ince tabakada belirlenen diklorometan/n-hekzan (3/1) çözücülerin karışımında kolon kromatoğrafisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma işleminden elde edilen organosiklotrifosfazenin 2,2-di(asetoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklo-tri-fosfazen (**2**) olduğu belirlendi. Beyaz renkli ve oda şartlarında kararlı olan madde **2** %40 verimle elde edildi (e. n.:105 ºC).

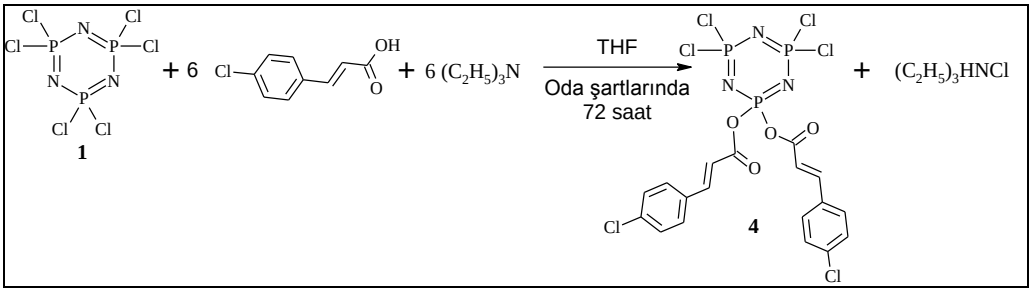
3.2.2. 2,2-di(bütiroiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin(3) sentezi



Şekil 3.2. **3**'ün sentez şeması

Tek boyunlu cam balona heza-kloro-siklo-tri-fosfazen (0,719 mmol) ve $(C_2H_5)_3N$'in (4,314 mmol, 30 mL) THF karışımına (4,314 mmol) butirik asit eklendi. Tepkime üç gün oda şartlarında sürdürüldü, oluşan trietilamonyum tuzu süzülerek ayrıldı. Oluşan tuz oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldı (0,19 g). Süzüntünün çözücü uzaklaştırıldıktan sonra karışım ince tabakada belirlenen diklorometan/n-hekzan (4/1) çözücülerin karışımında kolon kromatoğrafisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma işleminden elde edilen organosiklotrifosfazenin 2,2-di(asetoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazen (**3**) olduğu tespit edildi. Beyaz renkli ve oda koşullarında kararlı olan bileşik **3** %40 verimle elde edildi (e. n.:120 ºC).

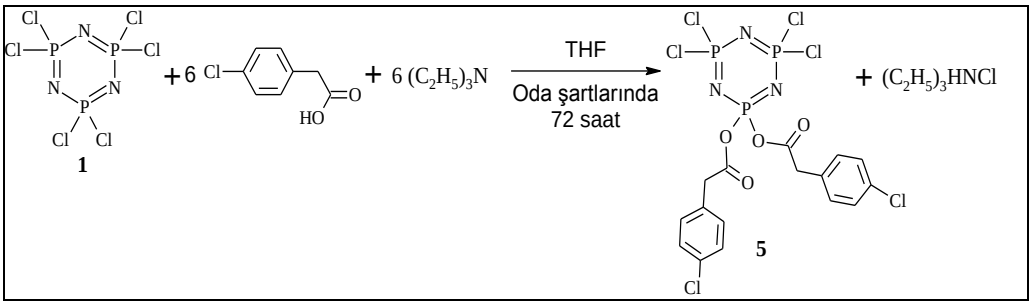
3.2.3. 2,2-di(4-kloro-sinnamoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazenin (4) sentezi



Şekil 3.1. 4'ün sentez şeması

Tek boyunlu 100 ml lik cam balona (0,719 mmol) hezaklorosiklotrifosfazen ve $(C_2H_5)_3N$'in (4,314 mmol,30 mL) THF'deki karışımına (4,314 mmol) 4-kloro-sinnamik asit eklendi. Reaksiyon üç gün oda şartlarında sürdürüldü, oluşan trietilamonyum tuzu süzüldü, oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldı (0,19 g). Süzüntünün çözücü uzaklaştırıldıktan sonra karışım ince tabakada belirlenen diklorometan/n-hekzan (4/1) çözücülerin karışımında kolon kromatoğrafisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma işleminden sonra elde edilen organofosfazenin 2,2-di(4-kloro-sinnamoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin (**4**) olduğu tespit edildi. Beyaz bir katı olan ve oda koşullarında kararlı olan bileşik **4** %40 verimle elde edildi (e. n.:143 ºC).

3.2.4. 2,2-di(4-kloro-fenilasetoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazenin (5) sentezi



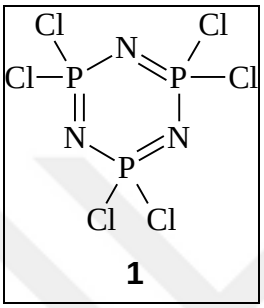
Şekil 3.2. 5'in sentez şeması

Tek boyunlu 100 ml lik cam balona (0,719 mmol) hezaklorosiklotrifosfazen ve $(C_2H_5)_3N$'in (4,314 mmol,30 mL) THF'deki karışımına (4,314 mmol) 4-kloro-sinnamik asit eklendi. Reaksiyon üç gün oda şartlarında sürdürüldü, oluşan trietilamonyum tuzu süzüldü, oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldı (0,19 g). Süzüntünün çözücü uzaklaştırıldıktan sonra karışım ince tabakada belirlenen diklorometan/n-hekzan (4/1) çözücülerin karışımında kolon kromatoğrafisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma işleminden sonra elde edilen organofosfazenin 2,2-di-(4-kloro-fenilasetoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazen (**6**) olarak tespit edildi. Beyaz renkli ve oda şartlarında kararlı olan bileşik **6** %40 verimle elde edildi (e. n.:137 ºC).

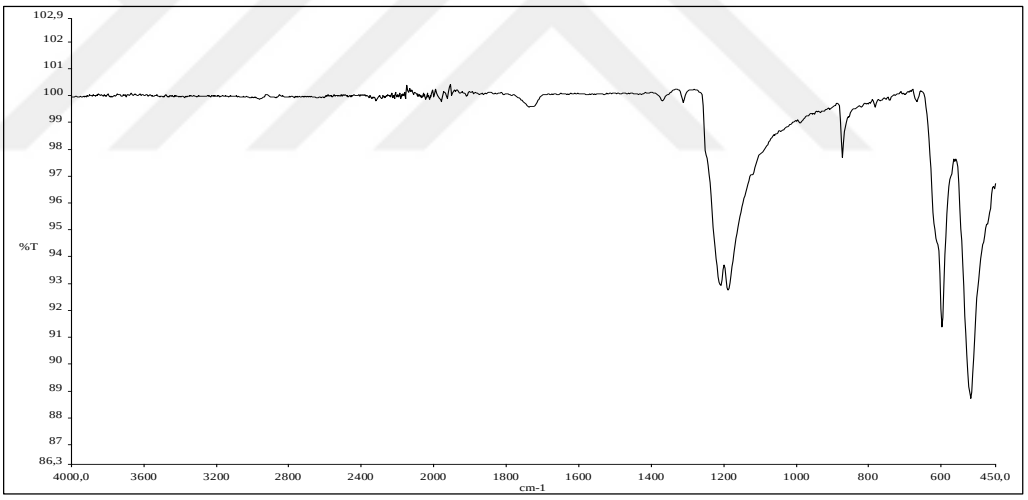
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen(1) spektroskopik analizi

Satın alınan ve tepkimesi incelenen Hekza-kloro-siklo-tri-fosfazen $(NPCl_2)_3$ (**1)** beyaz renkli katı bir bileşik olup satın alınmıştır. Bu bileşiğin (**1)** IR ve ^{31}P-NMR spektrumları Şekil4.1 ile Şekil 4.2.'de verilmiştir.

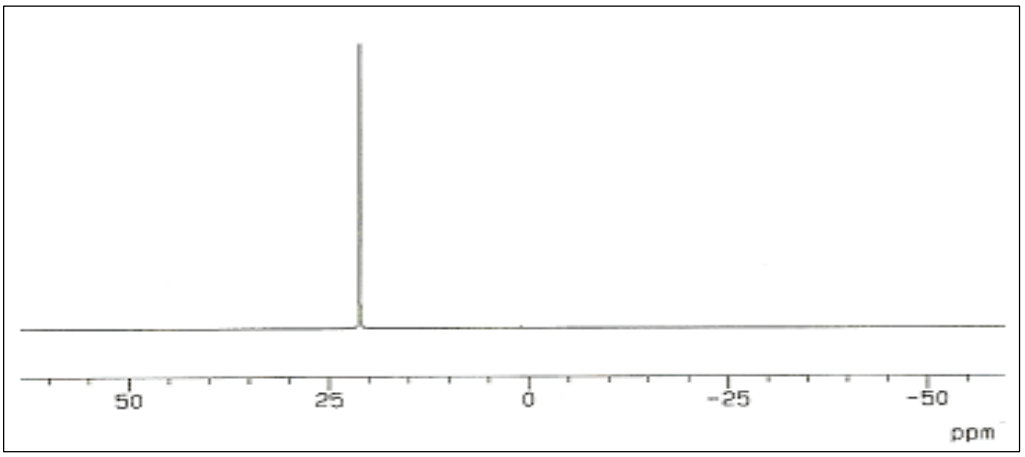


Şekil 4.1. Bileşik 1



Şekil 4.2. 1'in FT-IR spektrumu

1'in F-TIR spektrumunda, 1210 cm^{-1} ve 1189 cm^{-1}de P=N, 874 $cm^{-1'}$de gözlenen band P-N-P, 599, 519 $cm^{-1'}$ deki band P-Cl bağına atfedilmiştir (Allcock, 1972).



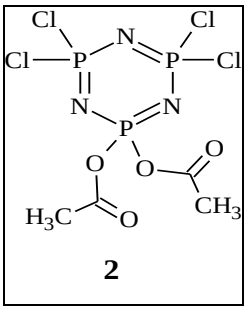
Şekil 4.3. 1'in 31P NMR spektrumu

1'in ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde 19,99 ppm'de tekli bir pik tespit edildi. Bu spektrumdan bileşik **1**'de kimyasal çevresi bakımından tek bir fosfor bulunduğu anlaşıldı.

Bu analizler neticesinde, bileşik 1'in saf ve yapısının Şekil 4.1'deki gibi olduğu belirlendi. Bu analizler ile bileşik **1** ile ilgili olumsuzluklar çalışma öncesinde bertaraf edilmiş oldu.

4.2. 2,2-di(asetiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazen (2)

$N_3P_3Cl_6$ ile asetik asitten oluşan bileşik **2**'nin elde edilmesine ait tepkime Şekil 4.4'de verilmiştir. Tepkimede beyaz renkli katı bir maddeolan disubstitüe organosiklotrifosfazenin oluştuğu ama asidin anhidridinin ve nitrilinin oluşmadığı spektroskopik analizlerle belirlendi. **2**'nin yapısı ^{1}H, ^{31}P NMR, ^{13}C ve IR, spektroskopi teknikleri ile belirlendi ve analiz sonuçları Çizelge 4.1'de, spektrumlar ise Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, ve Şekil 4.11'de verildi.



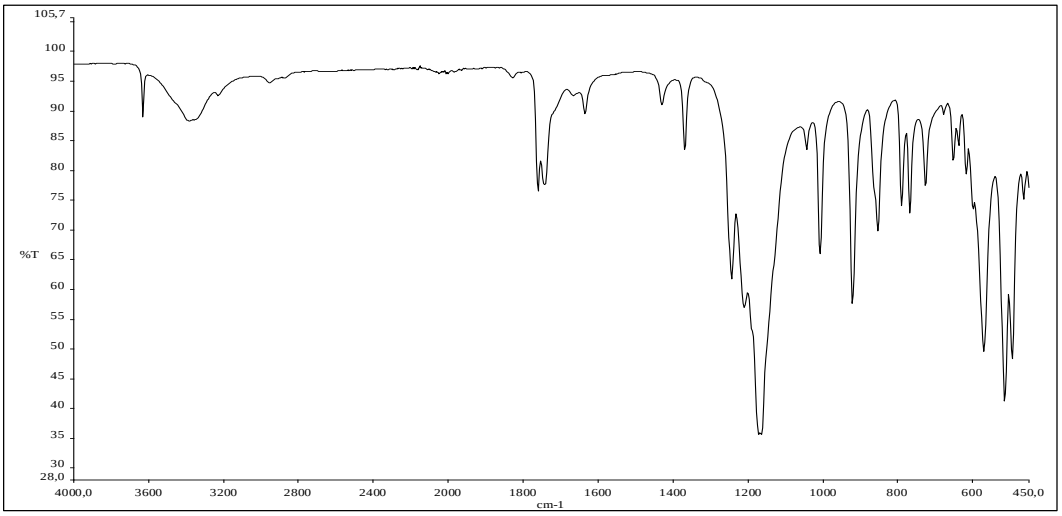
2

Şekil 4.4. 2'nin yapı formülü

Tekime neticesinde oluşan ve süzülerek ayrılan trietilamonyum klorür [$(C_2H_5)_3HNCl$] oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldın. Oluşan bu tuz 0,190 g dır. Bu tuz miktarının teorik olarak iki klorun yer değiştiresi neticesinde oluşan trietilamonyum klorüre karşılık geldiği anlaşıldı. Bu gravmetrik analizle de bileşik **1**'deki iki klorün yer değiştirme tepkimesi verdiği belirlendi.

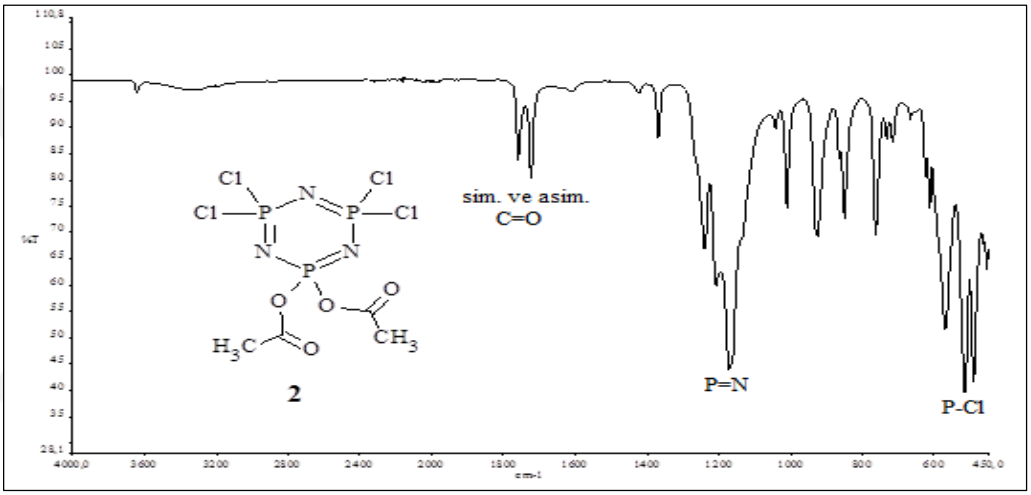
Çizelge 4.1. 2'nin IR ve NMR sonuçları

IR Değerleri (cm^{-1})	NMR Değerleri (ppm)		
	^{1}H	^{13}C	^{31}P
1760 ve 1724 (Asim. ve sim. C=O) 1240, 1210, 1173, 1163, 1136 (P=N) 1012 (P-OCOR) 864 ve 851 (P=N-P) 571, 517 (P-Cl)	DMSO da 1,98 ve 1,97 (ikili, $-CH_3$) 2,5 (DMSO CH_3) 3,4 (DMSO da H_2O) H_2O da 1,90 (ikili, $-CH_3$) 4,65 (D_2O da H_2O)	167,4ve 167,3 (asim. ve sim. C=O) 22,85 (ikili CH_3) 40 (DMSO)	DMSO da 17,7 (ikili) -16,5 (üçlü) H_2O da 22,60 (ikili) -10,80 (üçlü)



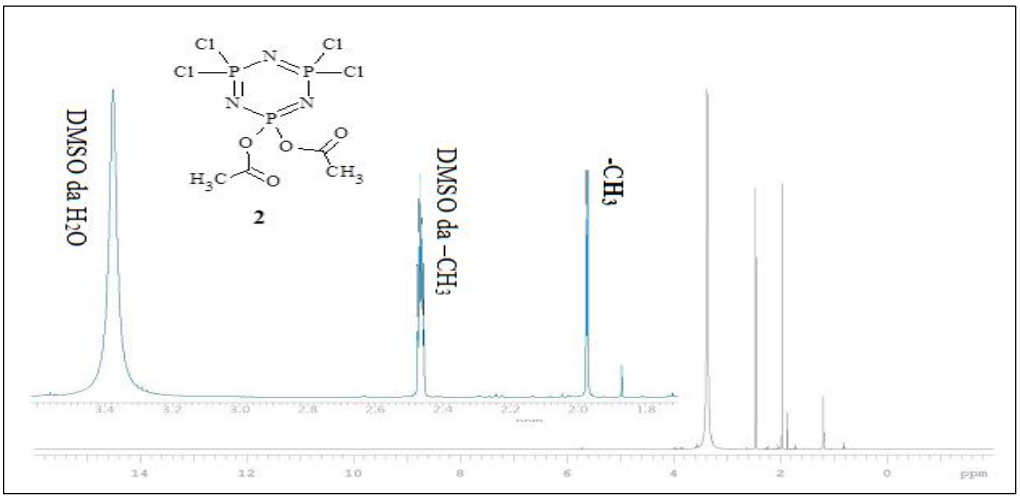
Şekil 4.5. 2'nin sentezindeki reaksiyon karışımına ait FT-IR spektrumu

Şekil4.5'deki F-TIR spektrumu **2**'nin sentezine ait tepkime süresi tamamlandıktan ve tuzu süzülerek ayrılan çözeltinin çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilmiştir. Bu FT-IR spektrum karışım içerisinde nitril yapısının mevcut olup olmadığını belirlemek için verildi. Nitril bileşiğinin varlığının en iyi belirleme yöntemi FT-IR spektroskopisidir. Spektrumda nitril (C≡N) bağları için karatkteritsik olan 2200 cm^{-1} bir pik görülmemektedir. Dolayısıyla, bu tepkimede nitril bileşiği oluşmamıştır. Spektrumda 1 bileşiği için karakteristik C=O, P-OCOR, P=N ve P-Cl bağlarına ait pikler görüldü ve bağlar için dalga sayısı belirlendi. İki bileşik arasında yer değiştirme tepkimesinin gerçekleştiği bu spektrumdan anlaşıldı.

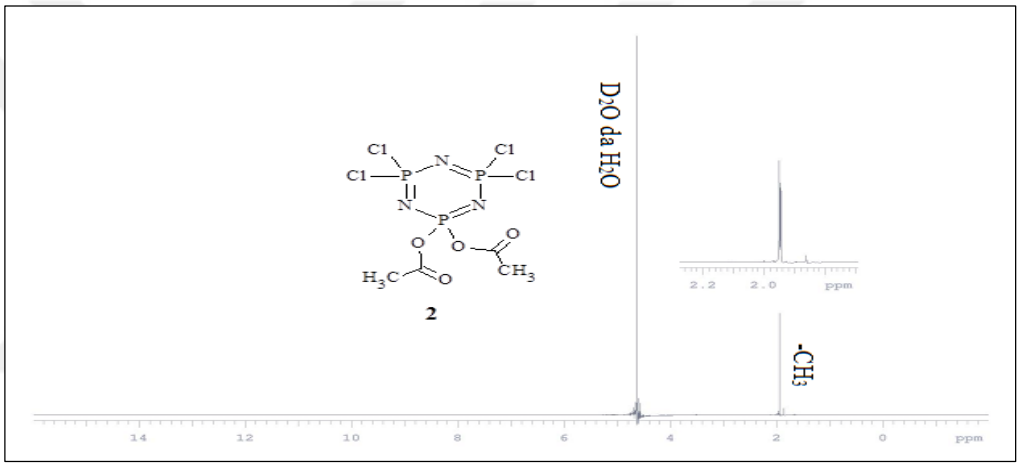


Şekil 4.6. Bileşik 2'ye ait FT-IR spektrumu

F-TIR spektrum (Şekil 4.6), saflaştırma prosselerinden sonra elde edilen **2** bileşiğine aittir. Spektrumda 1760, 1724 cm^{-1}'deki C=O bağına ait iki band görülmektedir. Bu pikler bileşik **2** için önerilen yapıdaki karboniller anhidrid yapısındaki gibi simetrik ve asimetrik konumlardan kaynaklanmaktadır. Bu karbonil piklerin asit anhidride ait olması mümkün değildir. Çünkü, anhidrite ait 1150 ile 1000 cm^{-1} de C-O bağına ait çoklu pik görülmesi gerekirken, bu dalga sayısında böyle pikler mevcut değildir. Ayrıca asetik anhidridin erime noktası -73 ºC dir. Bileşik **2**'nin erime noktası 85 ºC dir. Spektrumda organosiklotrifosfazenler için önemli olan P=N bağına ait bandlar 1240,1140 cm^{-1}, P-OCOAr bağına ait band 1012 cm^{-1}, P=N-P bağına ait band 864, 851 cm^{-1} ve P-Cl bağına ait bandlar 571, 517 cm^{-1} de görülmektedir. Spektrumdan elde edilen veriler bileşik için önerilen yapıyı desteklemektedir.

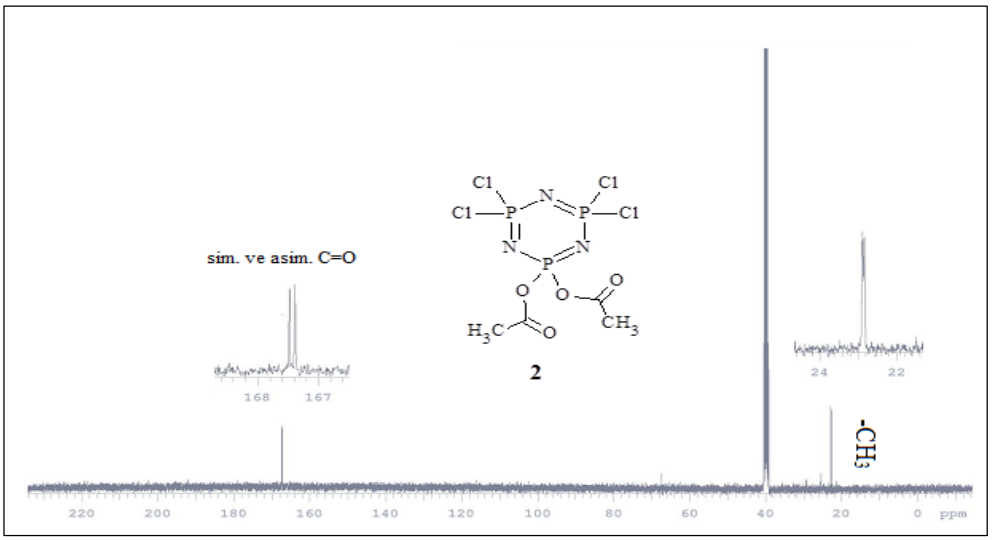


Şekil 4.7. 2'nin 1H NMR spektrumu (DMSO-D)



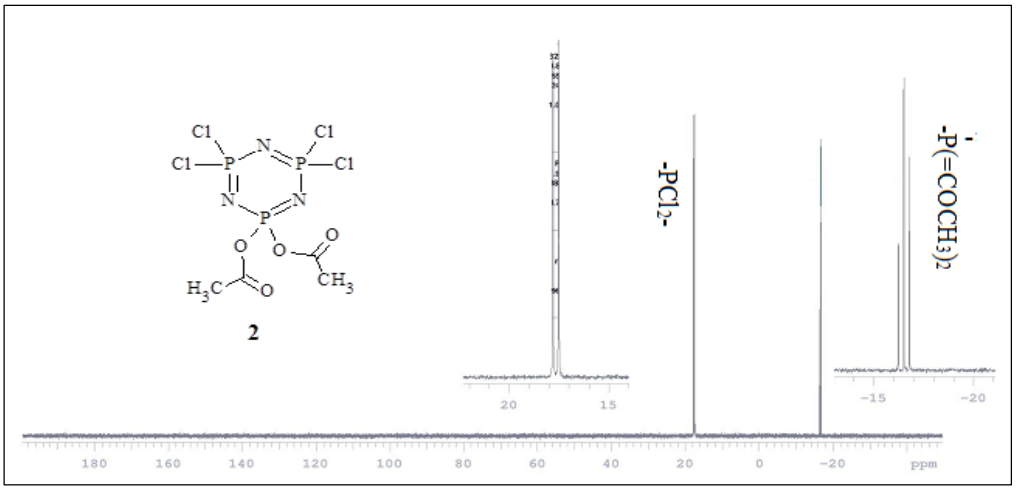
Şekil 4.8. 2'nin 1H NMR spektrumu (D2O)

Bileşik **2**'deki alifatik proton pikinin yerini tam olarak belirlemek için bileşiğin ^{1}H NMR spektrumları DMSO ve D_2O çözücülerinde çekildi ve bu spektrumlar Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 de görülmektedir. Bileşik **2**'nin yapısında $–CH_3$ protonlarından başka proton mevcut değildir. Dolayısıyla, NMR spektrumunda bileşik **2** için tek bir proton piki görülmesi gerekir. Spektrumlarda da bileşiğe ait 1,90 ppm civarında simetrik ve asimetrik karbonillerden dolayı ikili bir pik görülmektedir. Spektrumlardaki diğer pikler çözücünün ve suyun protonlarına aittir. Spektrumda 12 ile 16 ppm arsında asetik asidin COOH protonuna ait pik görülmemektedir. Bileşik içerisinde asetik asidin olmadığı anlaşılmaktadır.

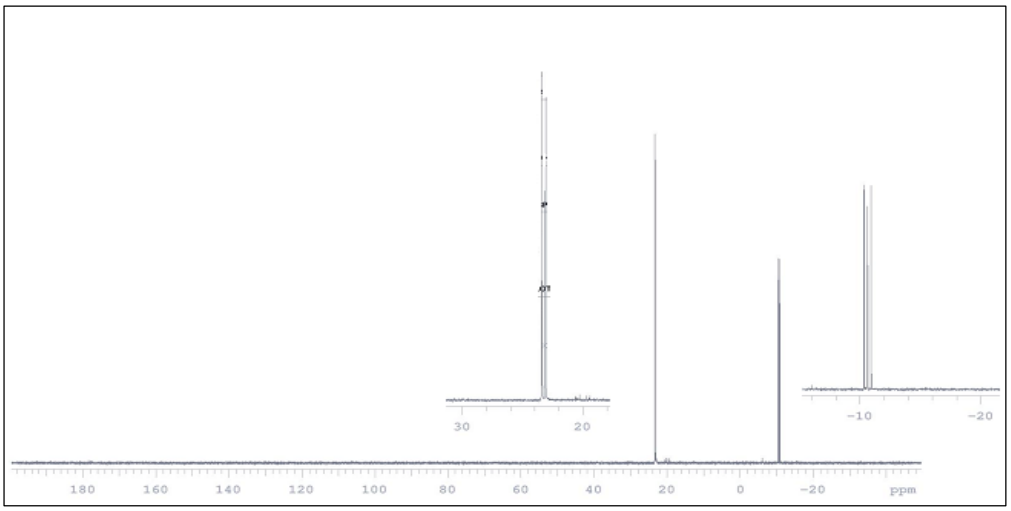


Şekil 4.9. 2'nin 13C NMR spektrumu

2'nin DMSO çözücüsünde alınmış ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 4.9 da görülmektedir. Spektrumda 40 ppm deki çözücü pikinden başka iki pik görülmektedir. Bileşik **2** için önerilen yapıya göre ^{13}C NMR spektrumunda iki pik görülmesi lazımdır. Spektrumda karbonil karbonu piki simetrik ve asimetrik konudan dolayı 167,4 ve 167,3 ppm de ikili olarak görülmektedir. Metil karon piki 22,85 ppm de yine simetrik ve asimetrik karbonillerden dolayı ikili olarak görülmektedir. Bu spektrum önerilen yapının kesin olarak delilidir.



Şekil 4.10. Bileşik 2'nin 31P NMR spektrumu (DMSO-D çözücüsünde)

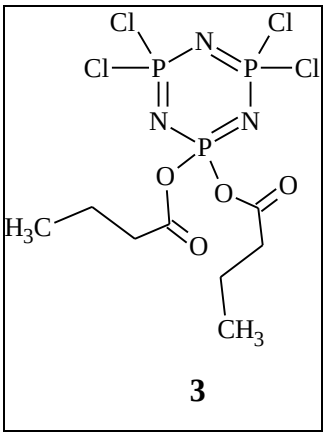


Şekil 4.11. 2'nin 31P-NMR (D2O çözücüsündeki) spektrumu

2'nin ^{31}P NMR spektrumu DMSO ile D_2O çözücülerinde ayrı ayrı çekildi ve bu spektrumlar Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 de görülmektedir. Her iki spektrumda ikili ve üçlü pikler görülmektedir. Bileşik **2** için önerilen yapıdaki gibi yer değiştirmenin bir fosfor atomunda gerçekleştiği bu spektrumlardan anlaşılmaktadır. Fakat bu spektrumlardan fosfora bağlı grubun bir mi, iki mi olduğu belirlenemez. Fosfazen halkasına iki karboksilik asit grubun bağlandığı FT-IR spektrumundaki simetrik ve asimetrik karboniller ait iki pikten ve oluşan tuza ait gravmetrik analizle belirlendi.

4.3. 2,2-di(butanoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazen (3)

$N_3P_3Cl_6$ ile bütanoik asitten (bütirik asit) oluşan bileşik **3**'ün eldesine ait tepkime Şekil 4.12'de verilmiştir. Tepkimede beyaz katı olan disubstitüe organosiklotrifosfazenin ve asidin anhidridinin oluştuğu ama asidin nitrilinin oluşmadığı spektroskopik analizlerle belirlendi. **3**'ün yapısı FT-IR, ^1H-NMR ve ^{31}P NMR spektroskopik teknikler kullanılarak tespit edildi. Analiz sonuçlarına ait datalar Çizelge 4.2'de, spektrumlar ise Şekil4.13, Şekil 4.14, Şekil4.15, Şekil4.16, Şekil4.17, Şekil4.18 ve Şekil4.19'da verilmiştir.



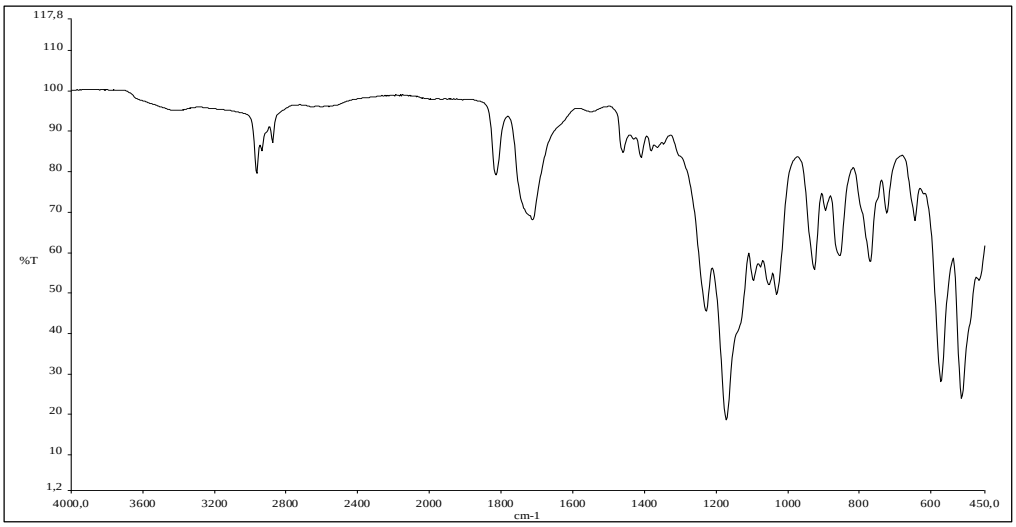
3

Şekil 4.12. 3'ün yapısal formülü

Bileşik 1 ile bütanoik asidin tepkimesinin gerçekleştiğini gösteren en önemli delil olan trietilamonyum klorür tuzu süzülerek ayrıldıktan sonra tartıldı. 0,190 g gelen bu tuzun miktarı bileşik 1'deki iki klorün yer değiştirmesinde oluşan tuz miktarı ile aynıdır. Dolayısıyla, bu gravmetrik analiz neticesinde fosfazen halkasına iki bütanoik asidin bağlandığı kesin olarak anlaşıldı.

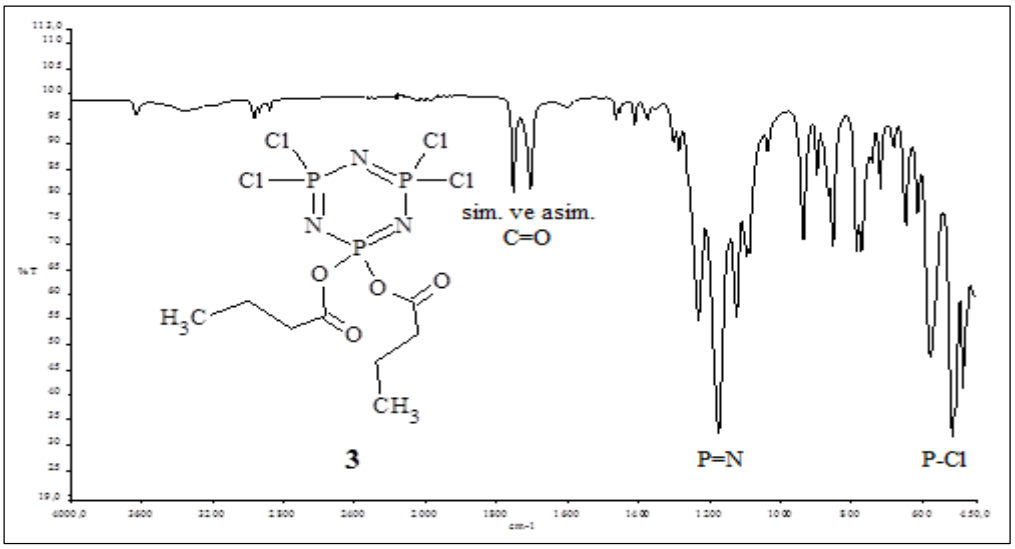
Çizelge 4.2. 3'ün FT-IR ve NMR sonuçları

IR (cm^{-1})	NMR (ppm)		
	^{1}H	^{13}C	^{31}P
1753 ve 1705 (Sim. Ve Asim. C=O) 1232, 1175, 1125 (P=N) 1037 (P-OCOR) 857 ve 854 (P=N-P) 579 ve 518 (P-Cl)	DMSO da 2,28 (üçlü, $-CH_2-$) 1,58 (dörtlü, $-CH_2-$) 1,27 (??????) 0,92 (üçlü, $-CH_3$) 2,05 (DMSO, CH_3) 2,86 (DMSO da H_2O) D_2O da 2,23 (üçlü, $-CH_2-$) 1,43 (dörtlü, $-CH_2-$) 0,72 (üçlü, $-CH_3$) 4,63 (D_2O da H_2O)	170,68 ve 170,58 (sim. Ve asim. C=O) 37,04; 17,83; 12,80 29,10 (DMSO $-CH_3$)	DMSO da 18,80 (ikili) -13,50 (üçlü) D_2O da 23,20 (ikili) -10,50 (üçlü)



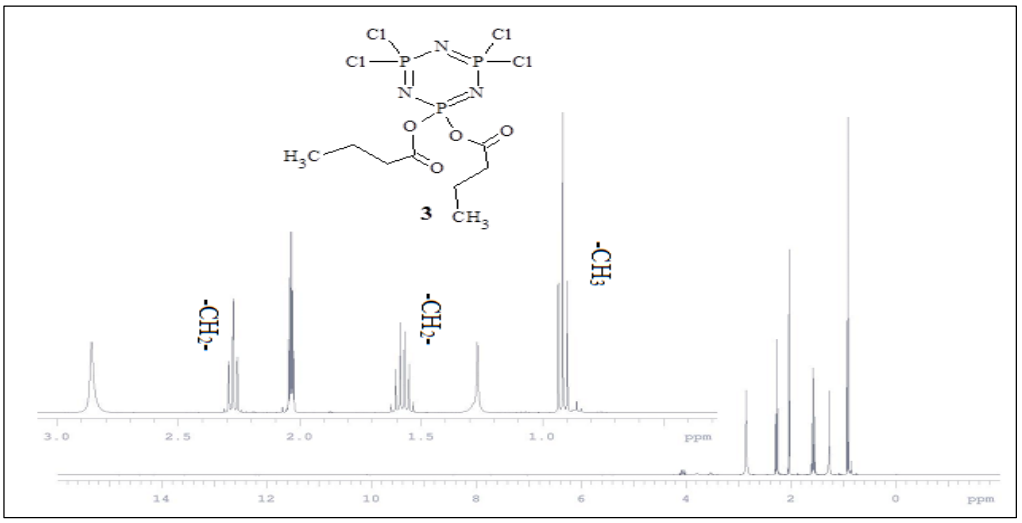
Şekil 4.13. Bileşik 3'ün sentezindeki reaksiyon karışımına ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.13'de verilen FT-IR spektrum, **3**'ün sentezine ait tepkime süresi tamamlandıktan ve tuzu süzülerek ayrılan çözeltinin çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilmiştir. Bu spektrumda nitril yapısı için karakteristik olan 2200 cm^{-1} de pik görülmemektedir. Bu pikin görülmemesinden de tepkimede literatürdeki konuyla ilgili çalışmlarda belirtildiği gibi asidin nitrilinin oluşmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 1813 ve 1700 cm^{-1} arasındaki C=O piklerinin sayısı kesin olarak belirlenemedi. Bu pikler arasında anhidride ait simetrik ve asimetrik karbonil pikleri de olduğu bileşik 3'e ait FT-IR spektrum ile bu spektrum karşılaştırıldığında anlaşıldı. Bu spektrumda yer değiştirme neticesinde oluşan bileşik 3'e ait karakteristik sim. ve asim. P=N, C=O, P-OCOR ve P-Cl bağlarına ait bandlar de açık olarak görülmektedir. Dolayısıyla, bu spektrumdan tepkimede organsiklotrifosfazenin oluştuğu, asidin anhidridinin oluştuğu ve asidin nitrilinin oluşmadığı net olarak belirlendi.

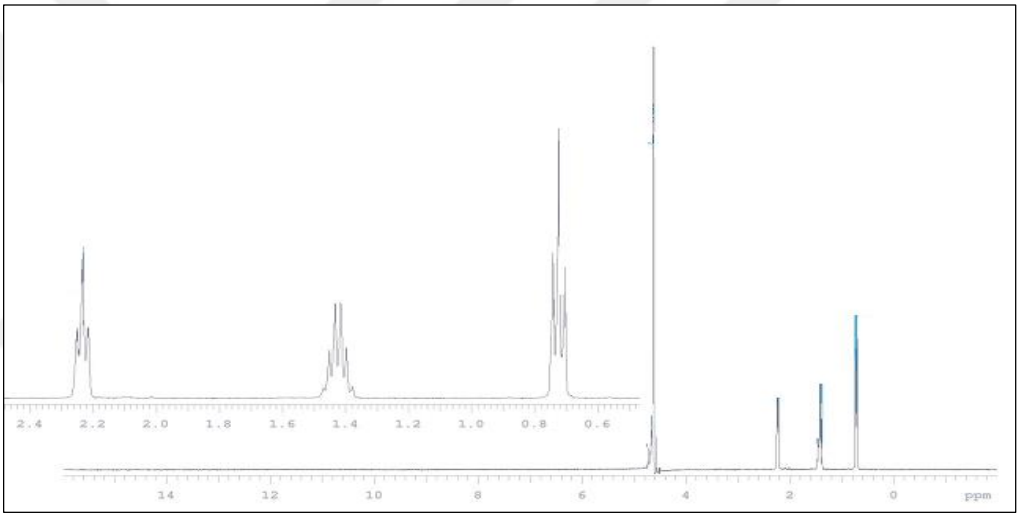


Şekil 4.14. 3'e ait FT-IR spektrmu

FT-IR spektrum (Şekil 4.14), saflaştırma proseslerinden sonra elde edilen **3** bileşiğine aittir. Bu spektrumda 1753 ve 1705cm^{-1} deki C=O bağına ait iki pik görülmektedir. Bu pikler bileşik **3** için önerilen yapıdaki anhidrid yapısındaki gibi simetrik ve asimetrik karbonillerden kaynaklanmaktadır. Bu karbonil piklerin asit anhidride ait olması mümkün değildir. Çünkü, anhidride ait asimetrik karbonil piki 1800 cm^{-1} çıkması gerekirdi. Bu pik Şekil 4.13 deki spektrumda görülmektedir. Dolayısıyla, bileşik **3** içerisinde kesinlikle asidin anhidridi yoktur. Spektrumda organosiklotrifosfazenler için önemli olan P=N bağına ait pikler 1232 ile 1125 cm^{-1}, P-OCOAr bağına ait pik 1037 cm^{-1}, P=N-P bağına ait pik 857 ve 854cm^{-1} ve P-Cl bağına ait bandlar 579, 518 cm^{-1} de tespit edilmiştir. Spektrum bileşik için önerilen yapıyı desteklemektedir.

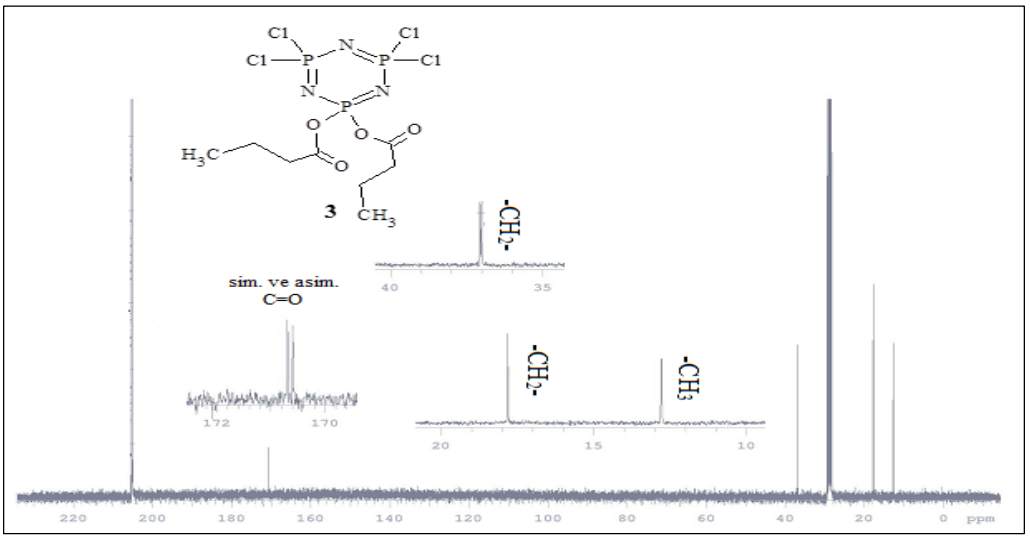


Şekil 4.15. 3'ün 1H NMR spektrumu (DMSO-D çözücüsünde)



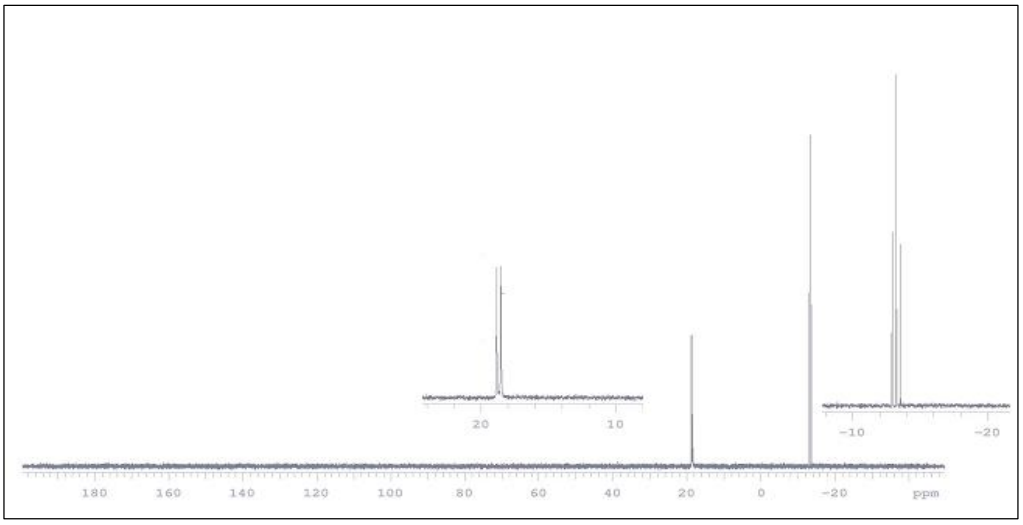
Şekil 4.16. 3'ün 1H NMR (D2O çözücüsünde) spektrumu

Bileşik **3**'deki alifatik proton piklerin yerini tam olarak belirlemek için bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu DMSO ve D_2O çözücülerinde ayrı ayrı çekildi ve bu spektrumlar Şekil 4.15 ile Şekil 4.16 da görülmektedir. Bileşik **3**'ün yapısındaki $–CH_2$-, $–CH_2$- ve $–CH_3$ olmak üzere üç farklı proton üçlü, altılı ve üçlü şeklinde spektrumda görülmesi gerekmektedir. Spektrumda bu protonlara ait pikler $–CH_2$- için 2,23 ppm de üçlü, $–CH_2$- için 1,43 ppm de altılı ve 0,72 ppm de üçlü olarak görüldü. Bunların dışındaki pikler DMSO ve H_2O ya ait proton pikleridir. Spektrumda 12 ile 16 ppm arsında bütanoik asidin COOH protonuna ait pik görülmemesinden bileşik içerisinde tepkimeye girmeyen bütanoik asidin olmadığı tespit edildi.

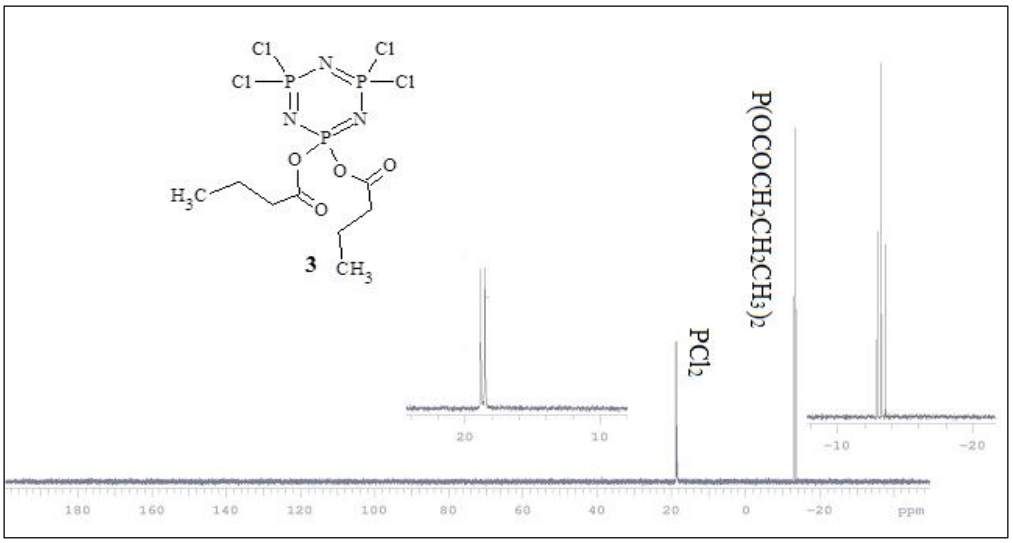


Şekil 4.17. Bileşik 3'ün 13C NMR (DMSO-D) spektrumu

3'ün D-MSO çözücüsünde alınmış ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 4.17 de görülmektedir. Spektrumda 40 ppm deki çözücü pikinden başka dört karbon piki görülmektedir. Bileşik **3** için önerilen yapıya göre ^{13}C-NMR spektrumunda dört pik görülmesi lazımdır. Spektrumda karbonil karbonu piki simetrik ve asimetrik konudan dolayı 170,68 ve 170,58 ppm de ikili olarak görülmektedir. Metil ve iki etilen karbon pikleri spektrumda görülmektedir. Spektrumda başka pik görülmemektedir. Bu spektrum önerilen yapının kesin olarak delilidir.



Şekil 4.18. 3'ün 31P NMR (D-MSO-D) spektrumu

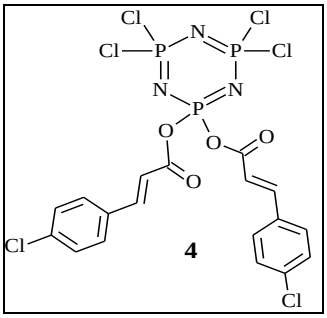


Şekil 4.19. 3'ün 31P NMR spektrumu (D2O)

3'ün ^{31}P NMR spektrumu DMSO ve D_2O çözücülerinde ayrı ayrı çekildi ve bu spektrumlar Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 da görülmektedir. Her iki spektrumda ikili ve üçlü pikler görülmektedir. Bileşik **3** için önerilen yapıdaki gibi yer değiştirmenin bir fosfor atomunda gerçekleştiği bu spektrumlardan anlaşılmaktadır. Fakat bu spektrumlardan fosfora bağlı grubun bir mi, iki mi olduğu belirlenemez. Fosfazen halkasına iki karboksilik asit grubun bağlandığı FT-IR ve ^{13}C NMR spektrumlarındaki simetrik ve asimetrik karboniller ait iki pikten belirlendi. Ayrıca, tepkimede oluşan tuzun miktarından da iki karboksilik asidin fosfazen halkasına bağlandığı anlaşıldı.

4.4. 2,2-di(4-kloro-fenil)prop-2-enoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazen (4)

$N_3P_3Cl_6$ ile 3-(4-klorofenil)prop-2-enoik asitten (4-klorosinnamik asit) oluşan bileşik **4**'ün sentezine ait tepkime Şekil 4.20'de görülmektedir. Tepkimede beyaz katı ve oda şartlarında kararlı olan disubstitüe organosiklotrifosfazenin oluştuğu ama asidin anhidridinin ve nitrilinin oluşmadığı spektroskopik analizlerle belirlendi. **4**'ün yapısı ^{1}H-NMR ^{31}P-NMR ve IR, spektroskopileri ile aydınlatıldı. Spektrumlardan elde edilen veriler 4.3'de, spektrumlar ise Şekil4.20, Şekil4.21, Şekil4.22, Şekil4.23 ve Şekil 4.24'de verilmiştir.

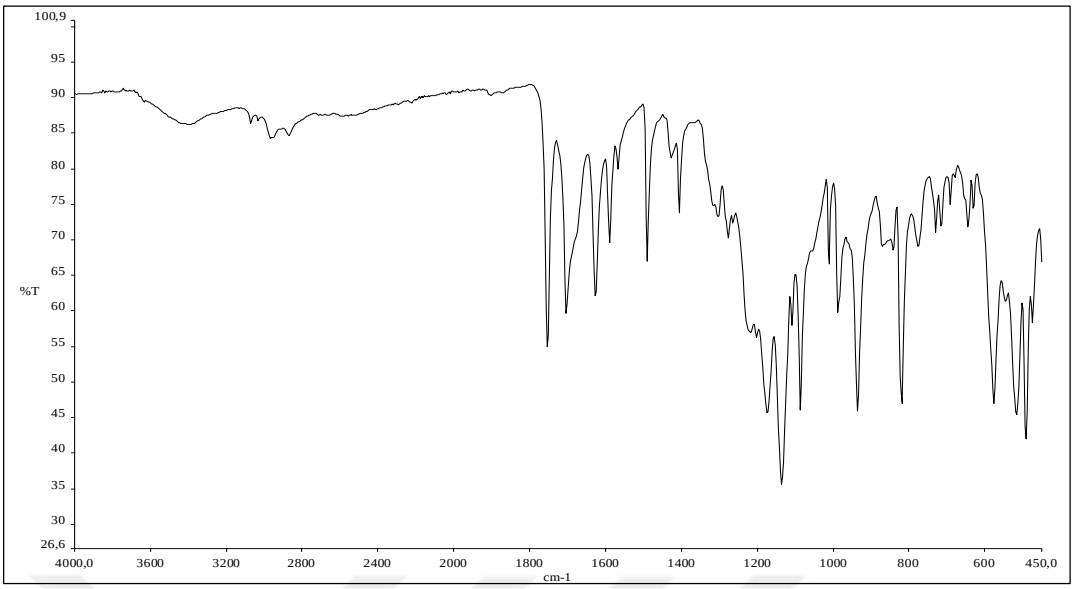


Şekil 4.20. 4'ün yapısal formülü

Tepkimede oluşan ve süzülerek ayrılan tuz oda şartlarında kurutulduktan sonra tartıldı. Elde edilen tuzun 0,190 g olarak tartıldı. Bu tuz miktarı bileşik 1'den iki klorün yer değiştirdiğinde oluşan tuza karşılık geldiği belirlendi. Bu gravmetrik analiz neticesinde tepkimede fosfazen halkasına iki karboksilik asit grubunun bağlandığı anlaşıldı.

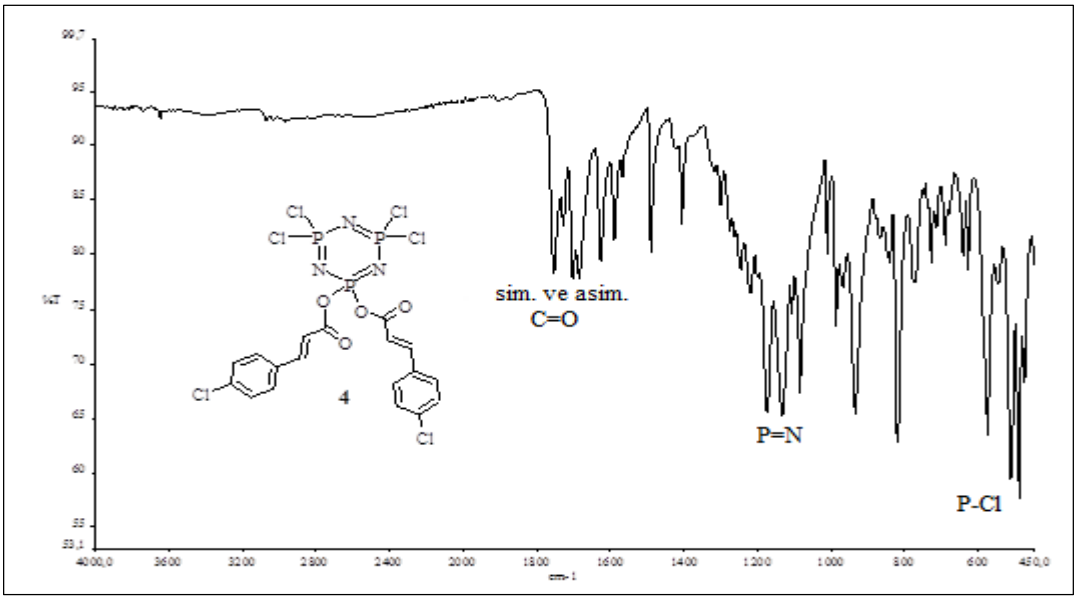
Çizelge 4.3. 4'ün IR ve NMR analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	NMR (ppm)		
	^{1}H	^{13}C	^{31}P
1754, 1728, 1704, 1684	8.34 (ikili, o)	167,82 (ş)	19,50 (ikili)
(sim. Ve asim. C=O)	8.24 (ikili, ş)	162,94 (z)	-12,04 (üçlü)
1247, 1221, 1176, 1134	8.13 (ikili, ş)	147,63 (o)	
(P=N)	8.10 (ikili, o)	144,55 (z)	
1012 (P-OCOR)	7,94 (ikili, ş)	142,91 (ş)	
855, 843 (P=N-P)	7,89 (ikili, ş)	136,42 (o)	
577, 548, 514, 494 (P-Cl)	7,17 (ikili, o)	135,59 (z)	
	6,92 (ikilinin	135,13(ş)	
	ikilisi, o)	133,63 (ş)	
	3.27 (DMSO-D	133,12 (z)	
	de H_2O)	132,96 (z)	
	2.47 (DMSO)	131,13 (ş)	
	1,71 (????)	130,66 (o)	
		130,35 (ş)	
		129,56 (ş)	
		129,41 (z9	
		129,35 (ş)	
		120,52 (ş)	
		118,06 (o)	



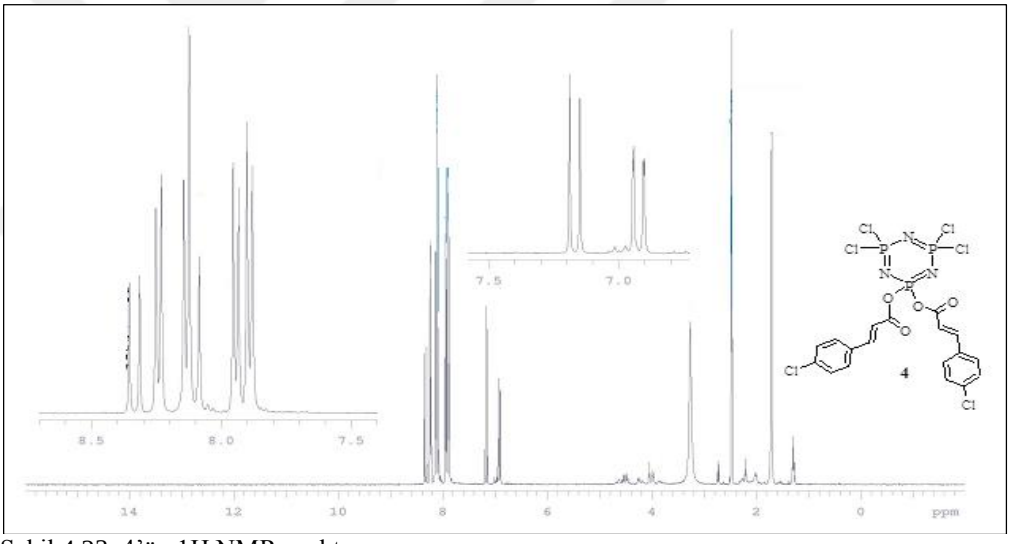
Şekil 4.21. Bileşik 4'iün sentezindeki tepkime karışımına ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrum (Şekil 4.21), **4**'ün sentezine ait tepkime süresi tamamlandıktan ve tuzu süzülerek ayrılan çözeltinin çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilmiştir. Bu spektrumda nitril bileşikler için karakterisitik olan 2200 cm^{-1} C≡N bağına pik görülmemesinden tepkimede karboksilik asidin nitrilinin oluşmadığı anlaşıldı. Bu spektrumda bileşik 4 için karakteristik olan P=N, C=O, P-OCOR ve P-Cl bağlarına ait pikler de görüldü.



Şekil 4.22. 4'e ait FT-IR spektrumu

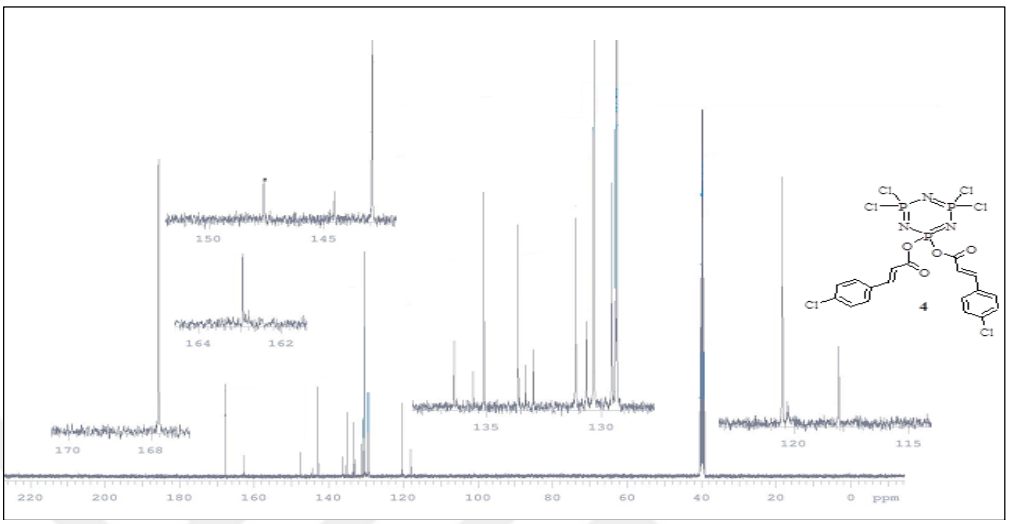
FT-IR spektrum (Şekil4.22), saflaştırmadan sonra elde edilen **4**'e aittir. Spektrumda 1754 -1784 cm^{-1} arasında C=O bağına ait dört band tespit edilmiştir. Bu pikler bileşik **4** için önerilen yapıdaki anhidrid yapısındaki gibi simetrik ve asimetrik karbonillerden kaynaklanmaktadır. Çünkü, anhidride ait asimetrik karbonil piki 1800 cm^{-1} çıkması gerekirdi. Dolayısıyla, bileşik **4** içerisinde kesinlikle asidin anhidridi yoktur. Ayrıca, bileşik içersinde tepkimeye girmeyen asidin kendisinin olmadığı ^{1}H-NMR spektrumunda 12-16 ppm aralığında COOH protona ait pikin görülmemesinden kesin olarak anlaşıldı. Spektrumda organosiklotrifosfazenler için önemli olan P=N bağına ait pikler 1250 ile 1125 cm^{-1}, P-OCOAr bağına ait pik 1012cm^{-1}, P=N-P bağına ait pik 855 ve 843 cm^{-1} ve P-Cl bağına ait pikler 577, 548, 514 ve 494 cm^{-1} de görülmektedir. Bu spektrum bileşik için önerilen yapıyı desteklediği ve bileşiğin saf olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.23. 4'ün 1H NMR spektrumu

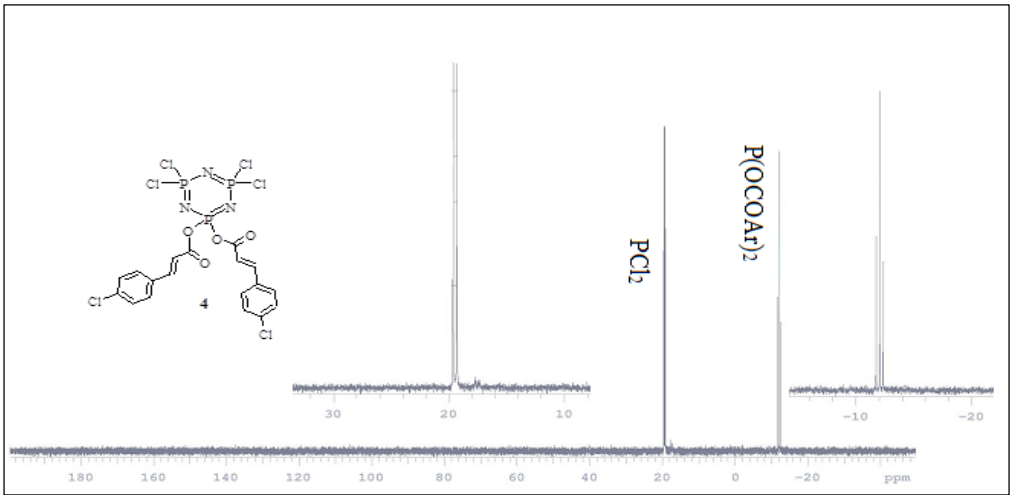
Bileşik **4**'ün Şekil 4.23'deki ^{1}H NMR spektrumunda aromatik, alken ve çözücüye ait pikler görülmektedir. Yapıya göre aromatik proton pikleri ikili olarak iki tane ve alken protonları ikili olarak iki tane görülmesi gerekir. Spektrumda alken proton pikleri 7,17 ve 6,92 ppm de ikili olarak görülmektedir. Spektrumda aromatik protonlarına ait altın tane ikili pik görülmektedir. Yapıya göre ikili iki aromatik proton görülmesi gerekir. Bu farklılık bileşik içerisinde tepkimeye girmeyen asit, anhidrit veya farklı yapıdaki organosiklotrifosfazenden kaynaklanmamaktadır. Çünkü, bileşik içerisinde asit, anhidrit ve farklı yapıda organosiklotrifosfazen olmadığı IR ve ^{31}P

NMR spektrumlarından belirlendi. Aromatik piklerin çok fazla çıkması fosfazen halkasına bağlı organik grubunun konumlarındaki farklılıktan kaynaklandığı şeklinde değerlendirildi.



Şekil 4.24. 4'ün 13C NMR spektrumu

^{13}C NMR spektrumu (Şekil 4.24) **4**'e aittir. Spektrumda bileşiğe ait 7 karbon piki görülmesi gerekirken, spektrumda çok fazla pik görülmektedir. Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda da çok sayıda aromatik proton piki görülmüştü. Spektrumda piklerin çok fazla çıkması fosfazen halkasına bağlı organik grubunun konumlarından ileri geldiği değerlendirildi

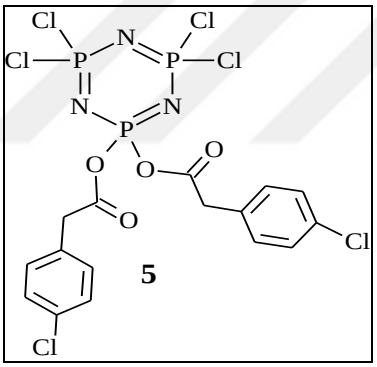


Şekil 4.25. 4'ün 31P-NMR spektrumu

4 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumunda (Şekil 4.25) dublet ve triplet iki pik görülmektedir. Bu pikler bileşiğin yapısına uygun fosfor pikleridir. Bu spektrum bileşik **4'deki** bir fosforda organik grubun bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Fakat organik grubun sayısını belirlemek mümkün değildir. Fosfazen halkasına bağlı organik grubun sayısının iki olduğu gravmetrik analizle kesin olarak belirlendi.

4.5. 2,2-di(4-kloro-fenil-asetiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklo-tri-fosfazen (5)

$N_3P_3Cl_6$ ile 4-klorofenil-asetik asitten oluşan bileşik **5**'in sentezine ait tepkime Şekil 4.26'da görülmektedir. Tepkimede disubstitüe organosiklotrifosfazenin oluştuğu ama asidin anhidridinin ve nitrilinin oluşmadığı spektroskopik analizlerle belirlendi. Bileşik **5**'in karakterizasyonu IR, ^1H ve ^{31}P NMR spektroskopileri ile belirlendi ve e4lde edilen veriler Çizelge 4.4'de verildi. Spektrumlar ise Şekil4.26, Şekil4.27, Şekil 4.28, Şekil4.29 ve Şekil 4.30'da görülmektedir.



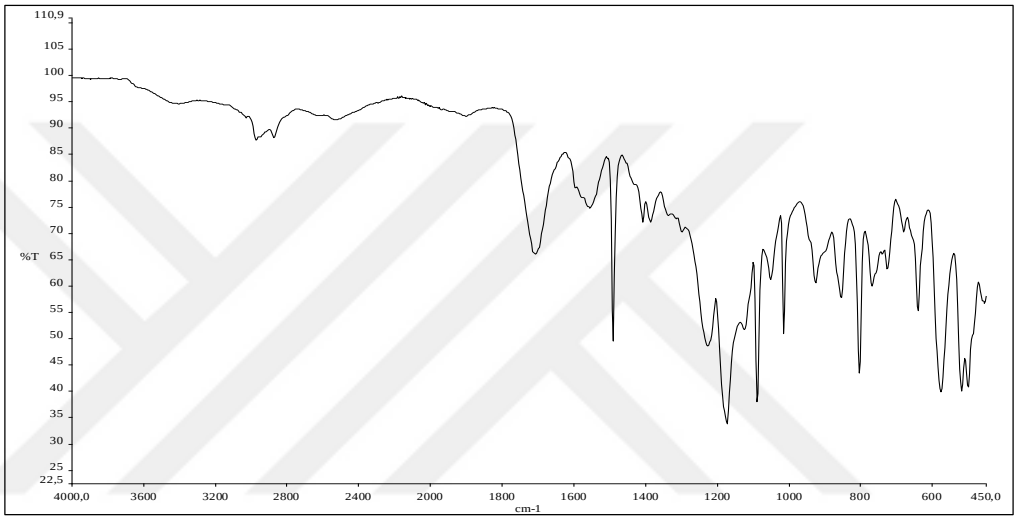
5

Şekil 4.26. Bileşik 5'in yapısal formülü

Tepkime sonunda oluşan beyaz tuz süzülerek ayrıldı ve kurutma işleminden sonra tartıldı. Bu tartımda oluşan tuz 0,19 g geldi. Bu tuz miktarı tepkimede bileşik 1'deki iki klorün yer değiştirdiğinde oluşan tuza karşılık geldiği belirlendi. bu gravmetrik analizden fosfazen halkasına iki karboksilik asit grubunun bağlandığı anlaşıldı.

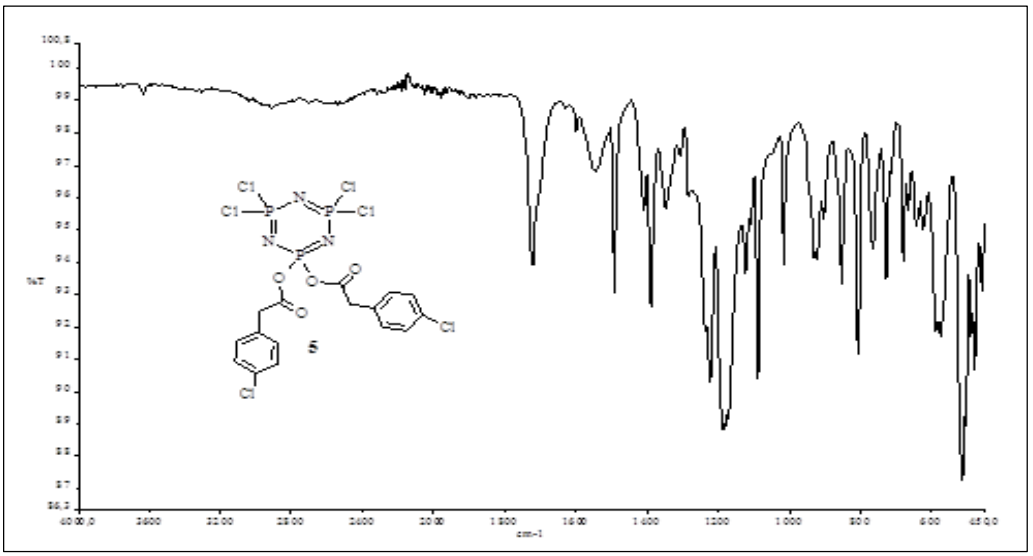
Çizelge 4.4. 5'in IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri (cm^{-1})	NMR Değerleri (ppm)		
	^{1}H	^{13}C	^{31}P
1728, 1721, 1701 (C=O) 1238, 1223, 1188, 1183, 1172 (P=N) 1016 (P-OCOR) 853 (P=N-P) 584, 576, 513 (P-Cl)	7,3 (ikili) 7,2 (ikili) 2,45 (-CH_2-)	173,37 167,96 ve 167,86 (C=O) 135,82, 133,53, 131,97, 131,71 131,63, 131,21 128,66, 128,36 41,71	17,90 (ikili, ş) 11,90 (ikili çz) -10,2 (üçlü, çz) -16,1 (üçlü, ş)



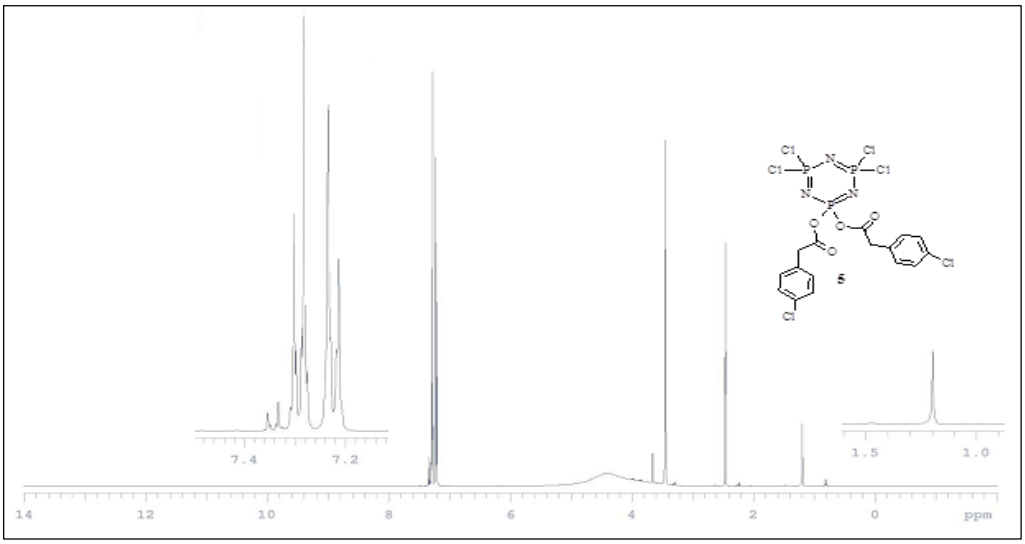
Şekil 4.27. 5'in sentezindeki reaksiyon karışımına ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrum (Şekil 4.27) **5**'in sentezine ait tepkime süresi tamamlandıktan ve tuzu süzülerek ayrılan çözeltinin çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilmiştir. Bu spektrumda nitril bileşikler için karakteristik olan 2200 cm^{-1} civarında C≡N bağına ait pik görülmemesinden tepkimede nitril bileşiğinin oluşmadığına karar verildi. Spektrumda karakteristik C=O, P=N, P-OCOR ve P-Cl bağlarına ait bandlar görüldü. Spektrumda anhidrit için karakteristik olan C=O bağına ait 1800 cm^{-1} civarında pik görülmemesinden tepkimede anhidrit oluşmadığı anlaşıldı.



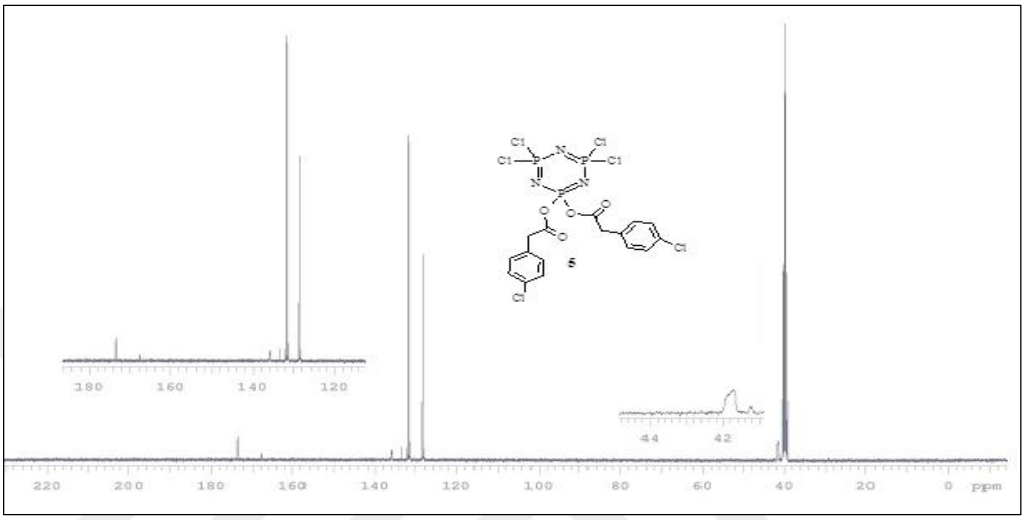
Şekil 4.28. Bileşik 5'in ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (Şekil 4.28) saflaştırmadan sonra elde edilen bileşik **5**'e aittir. Spektrumda 1730 ve 1700 cm^{-1}'deki bandlar C=O bağına, 1230, 1238, 1223, 1188, 1183 ve 1172 cm^{-1}'deki pikler P=N bağına, 1016 cm^{-1}'deki bir pik P-OCOR bağına ve 584, 576 ve 513 cm^{-1}'deki pik P-Cl bağına aittir. Bileşik **5**'in FT-IR spektrumda görülen fosfazen yapısına ait olan P=N ve P-Cl pikleri, bileşik **1**'in spektrumundaki aynı bağlara ait piklerden farklı dalga sayısında çıkmıştır. Dolayısıyla, bu spektrum bileşik için önerilen yapıyı desteklemektedir. Bileşiğe ait karbonil piki anhidrit karbonil piki gibi simetrik ve asimetrik olmak üzere iki pik olarak görülmektedir.



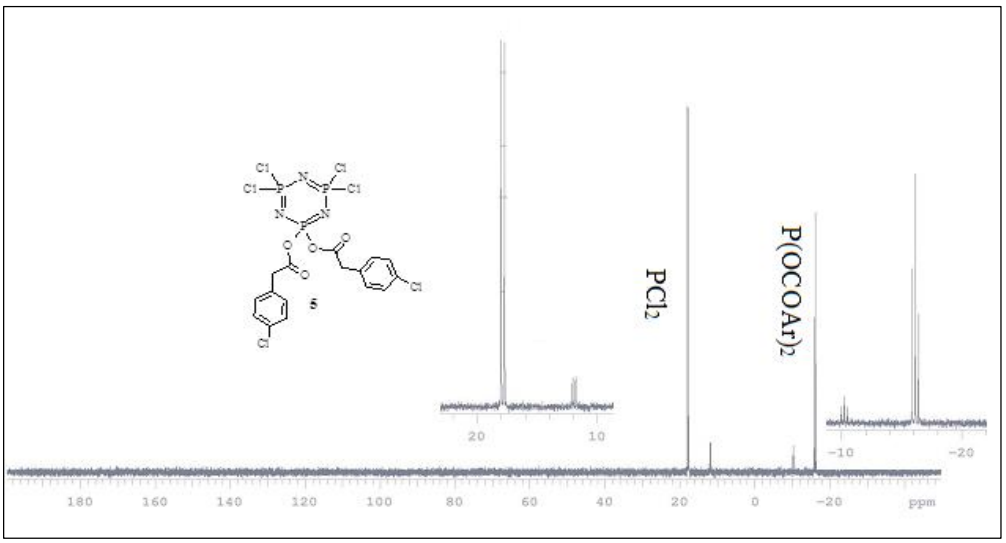
Şekil 4.29. Bileşik 5'in 1H NMR spektrumu

5 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda 7,3 ve 7,2 ppm dublet iki aromatik proton pikleri görülmektedir. $–CH_2-$ proton piki 2,40 ppm de DMSO çözücü piki ile birlikte görülmektedir. Bu spektrumdaki pikler bileşik için önerilen yapıyla tam olarak uyumludur. Spektrumda 14 ile 9 ppm aralığında COOH protonun ait pik görülmemesinden bileşik içerisinde asidin kendisinin olmadığı anlaşıldı.



Şekil 4.30. Bileşik 5'in 13C NMR spektrumu

Bileşik **5**'in ^{13}C-NMR spektrumunda bileşiğe ait aromatik ve alifatik karbon pikleri görülmektedir. Bileşik içerisinde çok az miktarda safsızlık olduğu spektrumdaki çok zayıf şiddetteki piklerden anlaşıldı.



Şekil 4.31. Bileşik 5'in 31P NMR spektrumu

5 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumundaki şiddetli dublet, zayıf dublet, çok zayıf triplet ve şiddetli ikili pikler görülmektedir. Bu piklerden organofosfazendeki bir fosforda organik grubun bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Disubstiteü olan bileşik **5** içerisinde çok az miktarda monosubstiteü organosiklotrifosfazen olduğuda anlaşılmaktadır. Bileşik **5** ait olmayan çok zayıf piklerden bileşik **5**'in disubstiteü organosiklotrifosfazen olduğu IR spektrumdan anlaşılmaktadır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Hekzaklorosiklotrifsofazen ile alifatik karboksilik asitlerin tepkimelerinde organosiklotrifsofazenin oluştuğu bu çalışmada tespit edildi. Fakat, literatürdeki bu konudaki çalışmalarda organosiklotrifosfazen yerine karboksilik asitlerin nitrilinin ve anhidridinin oluştuğu belirlenmiştir. Bu çalışmalardan sonra bu çalışmaya kadar alifatik akrboksilik asitlerden organosiklotrifosfazen oluşturulmasına yönelik başka bir çalışma yapılmamıştır.

Bu çalışmada elde edilen verilerden aşağıdaki sonuçlar çıkartıldı.

1. Hekzaklorosiklotrifsofazen ile alifatik karboksilik asitlerin tepkimelerinde yer değiştirme tepkimesinin gerçekleştiği,

2. Oda şartlarındaki bu tepkimelerde disubstitüe organosiklotrifosfazenin oluştuğu,

3. Bu çalışmada kullanılan alifatik karboksilik asitlerinden yalnız butanoik asitten anhidrit oluştuğu, diğer asitlerden anhidrit oluşmadığı

4. Tepkimelerde asidin nitrilinin oluşmadığı anlaşıldı,

5. Bu tepkimelerin oda şartlarında da gerçekleştiği

6. Bu tepkimelerde havasız ortam kullanılmadan da organosiklotrifosfazenin oluştuğu ve bu tür tepkimler için havasız ortamın şart olmadığı,

7. Bu tepkimelerde oluşan organosiklotrifsofazenin yapısına alifatik karboksilik asidin yapısının etkili olmadığı, çünkü kullanılan bütün asitlerden disubstiteü organosiklotrifosfazen oluştuğu belirlendi.

8. Elde edilen organofosfazenlerin oda şartlarında 2 gün içerisinde bozunduğu tespit edildi.

Bu çalışmadan sonra halofosfazenle ile alifatik karboksilikasitlerden organofosfazenin sentezine yönelik çalışmalar dünyada çalışılmaya başlayacaktır. Yani, fosfazen kimyasında bu çalışma yeni bir çalışma konusunu ortaya çıkmasına vesile olacaktır. Bundan sonraki çalışmlarda bu tür organofosfazenlerin kimyasal, fiziksel, spketroskopik ve biyolojik özellikleri belirlenecektir. Bu çalışmamızın fosfazen kimyasında yeni bir kapı açtığına inanmaktayız.

KAYNAKLAR

ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorue-Nitrogen Compounds, Academic Press (New York and London), 279- 281.

BAILLARGEON, A. L., MEQUANINT, K. 2014. Biodegradable Polyphosphazene Biomaterials for Tissue Engineeringand Delivery of Therapeutics. Bio Med Research International 2014 16-20.

BEZMAN, I. I. and REED, W. R., 1960. Nitrile Formation by Reaction of Triphosphonitrilic Chloride with Carboxylic Acid Salts. J. Am. Chem Soc. Vol. 82 (May 5), 2167-2168.

CAGLIOTI, L., POLONI, M. and ROSINI, G., 1968. Phosphonitrilic Chloride as Activator of Carboxylic Acids. Formationof Amides and Hydrazides.The Journal of Organic Chemistry Vol. 99(No. 7), 2979-2981.

CHANG S., SANG B. L., BAE H. L., HYUNG-WOOK H., KYUNG-TAE L. and YOUN S. S., 2003. Synthesis and antitumor activity of novel thermosensitive platinum (II)–cyclotriphosphazeneconjugates. Journal of Controlled Release 90, 303–311.

CHO, Y., BAEK, H. and SOHN, Y.S., 1999. Functionalization of organophosphazene trimers: synthesis and characterization of hexakis (dicarboxylicamino acid ester) cyclotriphosphazenes and their salt derivatives. Polyhedron, 18,1799-1804.

DUAN, S., YANG, X.P.; MAO, J.F.; QI, B.; CAI, Q., SHEN, H., YANG, F., DENG, X.L. and WANG, S.G., 2013. Osteocompatibilityevaluation of poly(glycineethylester-co-alanineethylester) phosphazene with honey-comb-patternedsurfacetopography. 101(2) 307-317.

GÖKTAŞ,S. ,2019.Hekzaklorosiklotrifosfazen İle Bazı Benzoik Asit Türevlerin Tepkimesinden Organofosfazen Sentezi Ve Karakterizasyonu.Harran Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Doktora Tezi,Şanlıurfa,50s.

SONG, S.C., LEE, S.B., LEE, B.H., HA, H.W., LEE, K.T. AND SOHN, Y.S., 2003. Synthesis and antitumor activity of novel thermosensitive platinum (II)-cyclotriphosphazene conjugates. Journal Of Controlled Release 90, 303-311.

USLU, A. and GÜVENALTIN, Ş., 2010. The Investigation of Structural and Thermosensitive Poperties of New Phosphazene Derivatives Bearing Glycol and Amino Acid. Dalton Trans. 39, 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, 90-99.

YANGHA, C., HYOUNGGEE, B. and YOUN S. S., 1999. Functionalization of organophosphazenetrimers: synthesis and characterization of hexakis (dicarboxylic amino acid ester) cyclotriphosphazenesandtheir salt derivatives. Polyhedron 18, 1799–1804.

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

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	: Orhan PAMUKÇU
Uyruğu	: T. C.
Doğum Yeri ve Tarihi	: Adıyaman 11.09.1978
Telefon	: 505 8974499
e-Mail	: drorhanpamukcu@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Endüstri Meslek Lisesi, Adıyaman	1996
Üniversite	: 100.Yıl Üniversitesi, Van	2001
Yüksek Lisans	: Fırat Üniversitesi, Elazığ	2006

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2002	Bakmaç İlköğretim Okulu	Siverek/Şanlıurfa
2005	Atatürk İlköğretim Okulu	Bozova/Şanlıurfa
2006	ZeynanİlköğretimOkulu	Kahta/Adıyaman
2008	Şehit Şeyho Şişman Anadolu Lisesi	Çelikhan/Adıyaman
2010	Fevzi Çakmak Anadolu Lisesi Merkez/Adıyaman	

UZMANLIK ALANI

Kimya